

2002/D-509

BL

**Bifunctional fibre-reactive dye cpds.**

**Patent number:** DE4039866  
**Publication date:** 1991-06-20  
**Inventor:** MOSER HELMUT ANTON DR (CH); DOSWALD PAUL DR (CH); KOCH WERNER DR (CH); AUERBACH GUENTHER DR (CH); GISLER MARKUS DR (CH); DOERR MARKUS DR (DE); BRENNNEISEN KURT DR (DE); WALD ROLAND (FR)  
**Applicant:** SANDOZ AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C09B62/002; D06P1/38; D06P3/10; D06P3/66; D06P3/32; C09B62/503; C09B62/20; C09B62/008; C09B62/01; C09B50/00; C09B1/00; C09B47/04; C09B19/02; C09B17/00; C09B55/00; C09B29/32; C09B29/46; C09B29/42; C09B29/085; C09B29/16; C09B45/14; C09B45/24; C09B1/32; C09B31/043; C09B31/068  
- **european:** C09B62/44C20  
**Application number:** DE19904039866 19901213  
**Priority number(s):** DE19904039866 19901213; DE19893941620 19891216

**Abstract of DE4039866**

Cpds. of formula X-O2S-W1(Fc)W2-NR-2 (I) and their salts are claimed. In (I) Fc = radical of a chromophore selected from the series of a monoazo, disazo, polyazo, formazan, anthroquinone, phthalocyanine, dioxazine, pheazine and azomethine dye, which is metal-free or metal complex form; W1, W2, = a direct bond or a bridging gp. which is attached to a C atom of an aromatic carboxylic ring or to a C or N atom of an aromatic heterocyclic ring present in Fc; X = -CH=CH2 or 2-4C alkylene-Y; Y = hydroxy or a radical which can be split off under alkaline conditions; R = H, unsubstd. 1-4C alkyl or 1-4C alkyl monosubstd. by hydroxy, halogen, cyano, -SO3H, -OSO3H, or -COOH; and Z = gp. of formula (II) with provisos.

---

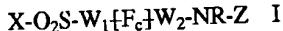
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**Best Available Copy**



## Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind Reaktivgruppen enthaltende chromophore Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Reaktivfarbstoffe in Färbe- und Druckverfahren.

5 [0002] Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I,

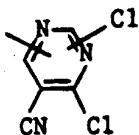


worin

10 F<sub>c</sub> den Rest eines Chromophors aus der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Formazan-, Anthracin-, Phenanthren-, oxazin-, Phenazin- oder Azomethin-Farbstoffreihe bedeutet, der metallfrei ist oder in Metallkomplexform vorliegt, jedes W<sub>1</sub> und W<sub>2</sub>, unabhängig voneinander, für die direkte Bindung oder für ein Brückenglied steht, welches an ein C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen Ringes oder an ein C- oder N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes im Rest F<sub>c</sub> gebunden ist,

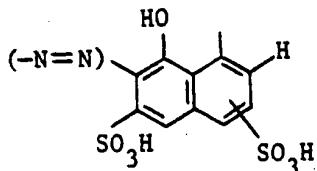
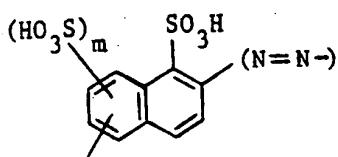
15 X für  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder  $-\text{C}_2\text{-Alkyl}-\text{Y}$ ,  
 Y für Hydroxy oder für einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest, beispielsweise für  $-\text{OSO}_3\text{H}$ , Cl, Br, -  
 $\text{OPO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{SSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OCOCH}_3$ ,  $-\text{OCOC}_6\text{H}_5$  oder  $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ ,  
 R für Wasserstoff, unsubstituiertes  $\text{C}_{1-4}\text{Alkyl}$  oder durch Hydroxy, Halogen, Cyan,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$  oder  $-\text{COOH}$  mono-  
 substituiertes  $\text{C}_{1-4}\text{Alkyl}$  und

20 Z für



stehen,  
mit der Einschränkung, dass

30 (1) der Rest  $\{F_c\}$  keine zusätzliche Reaktivgruppe enthält; und  
 (2) wenn  $\{F_c\}$  der Rest eines Monoazofarbstoffes ist, der als Diazokomponente den Rest (x) und als Kupplungskomponente den Rest (y) enthält,



40

(x)

(y)

worin m für 0 oder 1 steht,

dann trägt entweder

45 dann z.B. (2.1) der Rest (x) den Rest  $-W_2-NR-Z$  und der Rest (y) den Rest  $-W_1-SO_2-X$ , oder  
(2.2) im Falle, dass (x) den Rest  $-W_1-SO_2-X$  trägt, hat  $W_2$  für den in (y) gebundenen Rest  $-W_2-NR-Z$  eine an-  
dere Bedeutung als die direkte Bindung;

und deren Salze sowie Gemische der Verbindungen der Formel I.  
**[0003]** Sofern nichts anderes angegeben ist, kann in der vorliegenden Beschreibung jede Alkyl- oder Alkylengruppe linear oder verzweigt sein. In einer hydroxysubstituierten Alkyl- oder Alkylengruppe, die an ein Stickstoffatom gebunden ist, befindet sich die Hydroxygruppe bevorzugt an einem C-Atom, das nicht direkt an dieses Stickstoffatom gebunden ist. In einer entsprechenden dihydroxy-substituierten Alkylengruppe sind die Hydroxygruppen bevorzugt an verschiedenen C-Atomen gebunden, welche vorzugsweise nicht nachbarständig zueinander sind.

55 C-Atome gebunden, welche vorzugsweise nicht nachbarstehend – [0004] In einer durch -O- oder -NR- (worin R wie oben definiert ist) unterbrochenen Alkylenkette, die an Stickstoff gebunden ist, ist die -O- oder -NR-Brücke vorzugsweise nicht mit C-Atomen verknüpft, die direkt an das Stickstoffatom gebunden sind.

[0005] Halogen steht generell bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom; mehr bevorzugt für Chlor oder Brom als sondere für Chlor.

[0006] F<sub>c</sub> bedeutet vorzugsweise den Rest eines metallfreien oder metallhaltigen Chromophors aus der Menge azo-, Formazan- oder Anthrachinon-Farbstoffreihe; ist der Chromophor metallhaltig, so handelt es sich vorzugsweise um einen 1 : 1-Kupferkomplex.

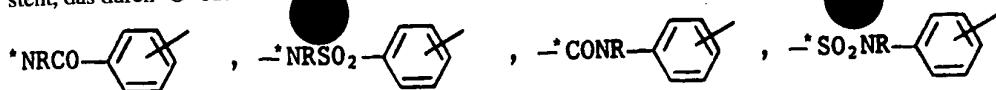
\*NR-A-, -\*NRCO-A-, -\*CONR-A-, -\*SO<sub>2</sub>NR-A-,

65  $\text{—}^*\text{NRCONR-A—}$  oder  $\text{—}^*\text{A—}\text{}$

wobei jedes A für C<sub>1-8</sub>Alkylen, das geradkettig oder verzweigt, bevorzugt jedoch geradkettig ist, oder für C<sub>3-8</sub>Alkylen

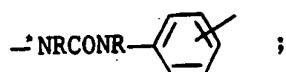
# DE 40 39 866 C 2

steht, das durch -O- oder -NR- unterbrochen ist; weiter für



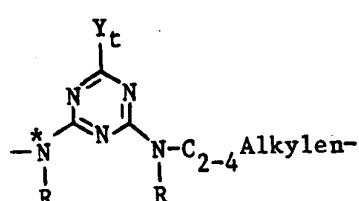
5

oder

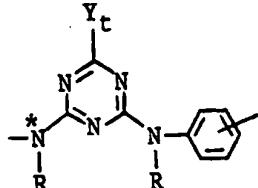


10

oder für einen divalenten Rest der Formel



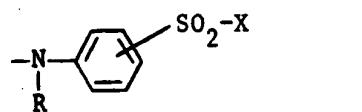
oder



15

20

worin  $\text{Y}_t$  für Hydroxy, -NHR, -NRR, -NRC<sub>2-4</sub>Alkylen-SO<sub>2</sub>-X, -C<sub>2-4</sub>Alkylen-O-C<sub>2-4</sub>Alkylen-SO<sub>2</sub>-X oder



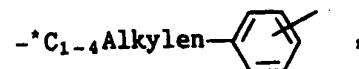
25

steht; in den für  $\text{W}_1$  angeführten divalenten Resten ist jedes R und jedes X wie oben definiert; des weiteren ist jedes markierte Atom oder jede markierte freie Bindung an  $\{\text{F}_c\}$  gebunden. Atom oder jede markierte freie Bindung an  $\{\text{F}_c\}$  gebunden.

30

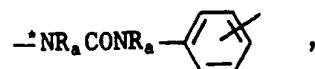
Bevorzugt steht  $\text{W}_1$  jedoch für die direkte Bindung, für lineares -C<sub>1-4</sub>Alkylen-, für -C<sub>2-3</sub>Alkylen-O-C<sub>2-3</sub>Alkylen-,

[0008]



35

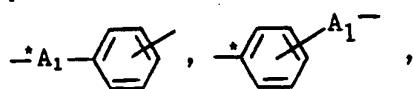
$-\text{NR}_a\text{CONR}_a\text{-C}_1\text{-4Alkylen-}$  oder



40

worin jedes  $\text{R}_a$  unabhängig voneinander wie unten angeführt definiert ist; jede freie Bindung in einem Phenylring bevorzugt in meta- oder para-Position ist, und jedes markierte Atom oder jede markierte freie Bindung an  $\{\text{F}_c\}$  gebunden ist, [0009] Das Brückenglied  $\text{W}_2$  in anderer Bedeutung als der direkten Bindung steht beispielsweise für -A<sub>1</sub>-,

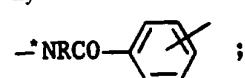
45



50

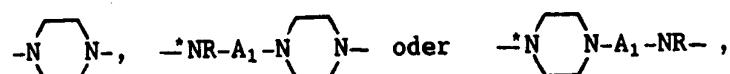
$-\text{*CO-A}_1-$ ,  $-\text{*NR-A}_1-$ ,  $-\text{*SO}_2\text{-A}_1-$ ,  $-\text{*SO}_2\text{NR-A}_1-$  oder  $-\text{*CONR-A}_1-$ , worin jedes A<sub>1</sub> -C<sub>1-4</sub>Alkylen- oder -C<sub>2-4</sub>Hydroxyl-

kylen- bedeutet, oder für



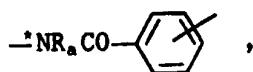
55

oder  $\text{W}_2\text{-NR-}$  ist beispielsweise



60

worin jedes A<sub>1</sub> wie oben definiert ist; in den für  $\text{W}_2$  angeführten divalenten Resten ist jedes R unabhängig voneinander wie oben definiert, und das markierte Atom oder die markierte freie Bindung sind jeweils mit  $\{\text{F}_c\}$  verknüpft. [0010] W<sub>2</sub> bedeutet bevorzugt die direkte Bindung, C<sub>1-4</sub>Alkylen, C<sub>2-4</sub>Hydroxylalkylen oder



65

worin  $\text{R}_a$  wie unten angeführt definiert ist, die freie Bindung im Phenylring sich bevorzugt in meta- oder para-Position befindet, und das markierte N-Atom an  $\{\text{F}_c\}$  gebunden ist.

# DE 40 39 866 C 2

[0011] Y als unter alkalischen Bedingungen abspaltbarer Rest ist bevorzugt  $-\text{OSO}_3\text{H}$ .  
 [0012] X steht bevorzugt für  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}_{2-3}\text{Alkylen-OH}$  oder  $-\text{C}_{2-3}\text{Alkylen-OH}_2$ ; mehr bevorzugt für  $\text{X}_b$  als  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ; noch mehr bevorzugt für  $\text{X}_c$  als  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ; insbesondere steht X für  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ .

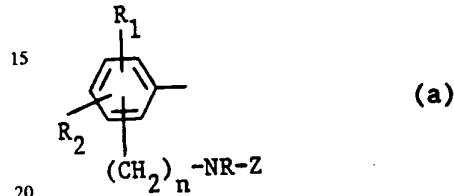
5 [0013] Jedes R steht bevorzugt für  $\text{R}_a$ , wobei jedes  $\text{R}_a$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Aethyl, 2-Hydroxyäthyl,  $-(\text{CH}_2)_r\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-(\text{CH}_2)_r\text{COOH}$  bedeutet und r für 1, 2 oder 3 steht. Mehr bevorzugt steht jedes R unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl. Insbesondere bevorzugt steht jedes R für Wasserstoff.

[0014] Bevorzugte metallfreie oder metallhaltige Verbindungen der Formel I entsprechen den folgenden Verbindungs-

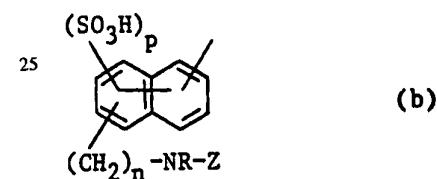
typen (1) bis (6).

10 [0015] In den nachstehenden Formeln werden als Rest der Diazokomponente die folgenden Symbole D<sub>1</sub> bis D<sub>4</sub> verwendet:

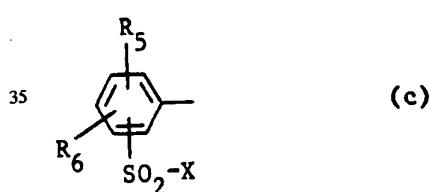
D<sub>1</sub> steht für einen Rest der Formel (a)



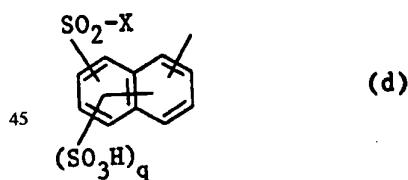
D<sub>2</sub> steht für einen Rest der Formel (b)



D<sub>3</sub> steht für einen Rest der Formel (c)



40 D<sub>4</sub> steht für einen Rest der Formel (d)



worin  
 50 R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H,  
 R<sub>5</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H und

R<sub>6</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-4</sub>Alkyl oder C<sub>1-4</sub>Alkoxy bedeuten,

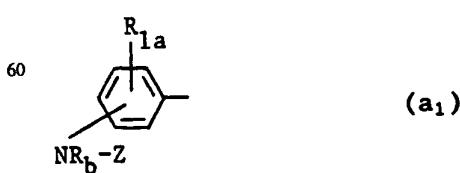
n für 0 oder 1,

p für 1 oder 2,

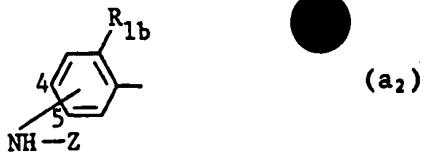
55 q für 0, 1 oder 2 stehen, und

R, X und Z wie oben definiert sind.

[0016] D<sub>1</sub> steht bevorzugt für D<sub>1a</sub> und mehr bevorzugt für D<sub>1b</sub>, wobei D<sub>1a</sub> einen Rest der Formel (a<sub>1</sub>)

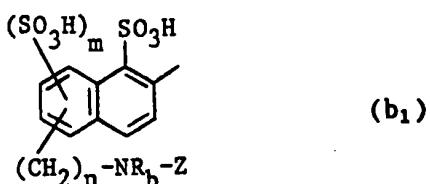


65 und D<sub>1b</sub> einen Rest der Formel (a<sub>2</sub>)



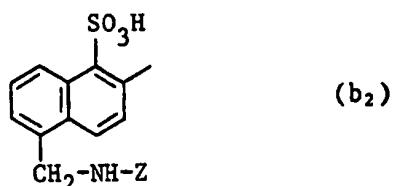
5

bedeuten, worin  
 $R_{1a}$  für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -COOH oder  $-SO_3H$ ,  
 $R_{1b}$  für Wasserstoff, -COOH oder  $-SO_3H$ ,  
-NH-Z sich in 4- oder 5-Stellung befindet und  
 $R_b$  und Z wie oben definiert sind.  
[0017]  $D_2$  steht bevorzugt für  $D_{2a}$  und mehr bevorzugt für  $D_{2b}$ , wobei  $D_{2a}$  einen Rest der Formel (b<sub>1</sub>)



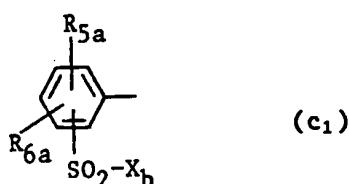
15

und  $D_{2h}$  einen Rest der Formel (b<sub>2</sub>)



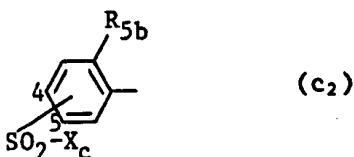
25

[0018]  $D_2$  steht bevorzugt für  $D_{3a}$  und mehr bevorzugt für  $D_{3b}$ , wobei  $D_{3a}$  einen Rest der Formel (c<sub>1</sub>) bedeuten, worin m, n, R<sub>b</sub> und Z wie oben definiert sind.



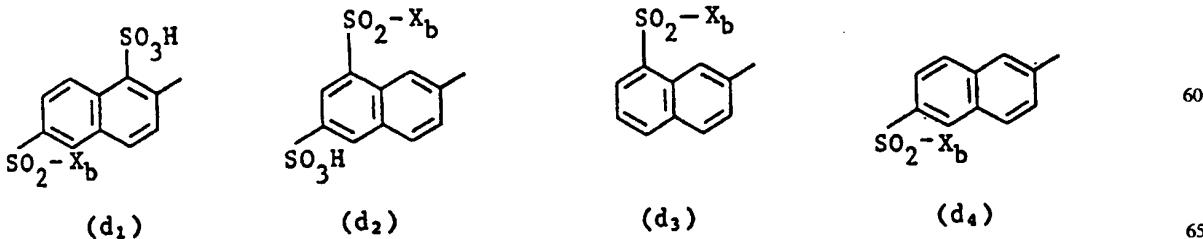
35

und  $D_{3b}$  einen Rest der Formel (c<sub>2</sub>)



45

bedeuten, worin  
 $R_{5a}$  für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -COOH oder  $-SO_3H$ ,  
 $R_{6a}$  für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,  
 $R_{5b}$  für Wasserstoff oder  $-SO_3H$ ,  
 $-SO_2-X_c$  sich in 4- oder 5-Stellung befindet,  
und  $X_b$  und  $X_c$  wie oben definiert sind.  
[0019]  $D_4$  steht bevorzugt für  $D_{4a}$  und mehr bevorzugt für  $D_{4b}$ , wobei  $D_{4a}$  einen Rest einer der Formeln (d<sub>1</sub>) bis (d<sub>4</sub>), 55

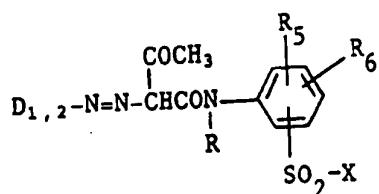


worin  $X_b$  wie oben definiert ist, und  $D_{4b}$  einen Rest einer der Formeln  $(d_1)$  bis  $(d_3)$ , worin jedes  $X_b$  für  $X_c$  steht und  $X_c$  wie oben definiert ist, bedeuten. [0020] Im folgenden wird das Symbol  $D_{1,2}$  für den Rest  $D_1$  oder  $D_2$ , und  $D_{3,4}$  für den Rest  $D_3$  oder  $D_4$  der betreffenden

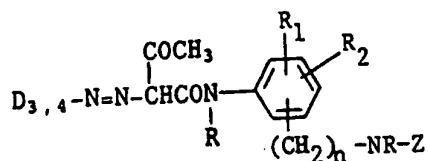
Diazokomponente verwendet.

Typ (1): Monoazoverbindungen, metallfrei

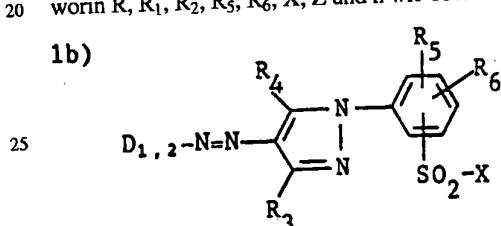
5 1a)



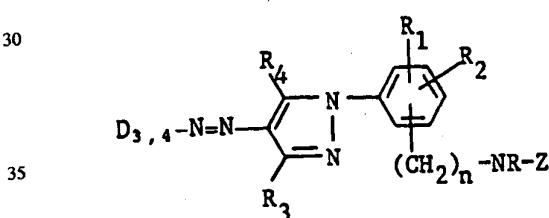
15

20 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, X, Z und n wie oben definiert sind;

1b)



30



40

worin R<sub>3</sub> für CH<sub>3</sub>, -COOH oder -CONH<sub>2</sub> undR<sub>4</sub> für OH oder NR<sub>2</sub> stehen undR, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, X, Z und n wie oben definiert sind.

[0021] Mehr bevorzugt sind Verbindungen 1a) und 1b), worin

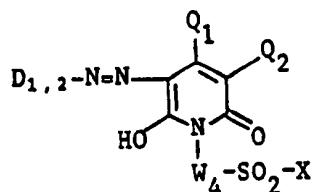
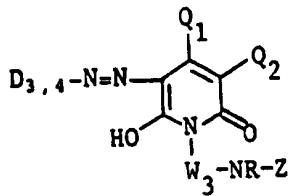
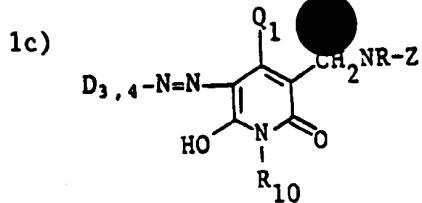
D<sub>1,2</sub> für D<sub>1a</sub> oder D<sub>2a</sub>, insbesondere für D<sub>1b</sub> oder D<sub>2b</sub> steht;D<sub>3,4</sub> für D<sub>3a</sub> oder D<sub>4a</sub>, insbesondere für D<sub>3b</sub> oder D<sub>4b</sub> steht;45 R<sub>1</sub> für R<sub>1a</sub>, R<sub>2</sub> für Wasserstoff, R<sub>5</sub> für R<sub>5a</sub>, R<sub>6</sub> für R<sub>6a</sub>, X für X<sub>b</sub>, insbesondere für X<sub>c</sub>, und R für R<sub>b</sub> stehen, wobei jedes R<sub>1a</sub>, R<sub>5a</sub>, R<sub>6a</sub>, X<sub>b</sub>, X<sub>c</sub> und R<sub>b</sub> wie oben definiert sind.

50

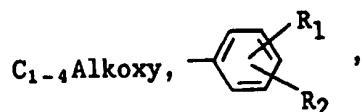
55

60

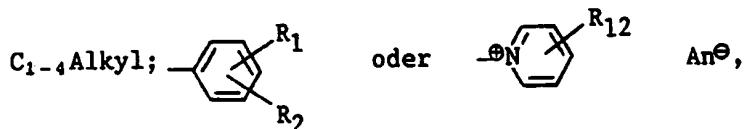
65



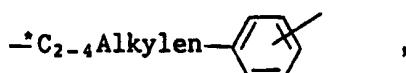
worin  
 $R_{10}$  für Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ Alkyl steht,  
 $Q_1$  Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{5-6}$ Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl( $C_{1-4}$ -alkyl), deren Phenylring unsubstituiert oder substi-  
tuiert ist durch 1-3 Substituenten aus der Reihe  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy, Halogen,  $-SO_3H$  und  $-COOH$ ;  $-COR_{11}$  oder durch  
 $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  oder  $-COR_{11}$  monosubstituiertes  $C_{1-4}$ Alkyl, worin  $R_{11}$  für OH,  $NH_2$  oder  $C_{1-4}$ Alkoxy steht; 30  
 $Q_2$  Wasserstoff, CN,  $-SO_3H$ ,  $-COR_{11}$ ,  $C_{1-4}$ Alkyl, durch OH, Halogen, CN,



$-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  oder  $NH_2$  monosubstituiertes



worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_{11}$  wie oben definiert sind,  
 $R_{12}$  für Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl oder  $C_{2-4}$ Hydroxyalkyl und  
An $\Theta$  für ein nicht-chromophores Anion stehen;  
 $W_3$  - $C_{2-4}$ Alkylen- oder  $-C_{3-4}$ Hydroxyalkylen- und  
 $W_4$  - $C_{2-4}$ Alkylen-, - $C_{2-3}$ Alkylen-O- $C_{2-3}$ Alkylen-, - $C_{2-3}$ Alkylen-NR- $C_{2-3}$ Alkylen- oder 50



worin das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden ist,

bedeuten und R, X und Z wie oben definiert sind.

[0022] Als nicht-chromophores Anion An $\Theta$  steht bevorzugt Chlorid oder Acetat.

[0023] In mehr bevorzugten Verbindungen 1c) stehen

D<sub>3,4</sub> für D<sub>3a</sub> oder D<sub>4a</sub>, insbesondere für D<sub>3b</sub> oder D<sub>4b</sub>;

D<sub>1,2</sub> für D<sub>1a</sub> oder D<sub>2a</sub>, insbesondere für D<sub>1b</sub> oder D<sub>2b</sub>;

Q<sub>1</sub> für Q<sub>1a</sub> als Wasserstoff, Methyl, Aethyl, Phenyl,  $-COR_{11}$ ,  $-CH_2SO_3H$  oder  $-CH_2OSO_3H$ ; besonders bevorzugt für Q<sub>1b</sub> 60

als Methyl oder  $-CH_2SO_3H$ ;

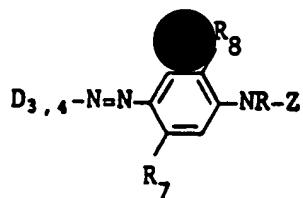
Q<sub>2</sub> für Q<sub>2a</sub> als Wasserstoff, CN,  $-SO_3H$ ,  $-COR_{11}$ , Methyl, Aethyl oder  $-CH_2SO_3H$ ; insbesondere bevorzugt für Q<sub>2b</sub> als  
Wasserstoff,  $-CONH_2$  oder  $-CH_2SO_3H$ ;

R für R<sub>b</sub> und X für X<sub>b</sub>, insbesondere für X<sub>c</sub>, wobei R<sub>b</sub>, X<sub>b</sub> und X<sub>c</sub> wie oben definiert sind.

65

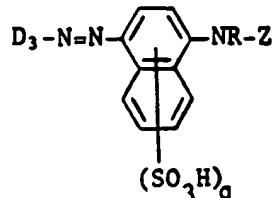
1d)

5



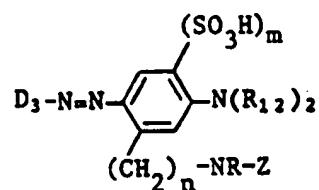
10

15



20

25



worin

R<sub>7</sub> Wasserstoff, C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -NHCOC<sub>1-4</sub>Alkyl oder -NHCONH<sub>2</sub> undR<sub>8</sub> Wasserstoff, C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy oder -SO<sub>3</sub>H bedeuten,

m für 0 oder 1,

30 n für 0 oder 1,

q für 0, 1 oder 2 und

und R, R<sub>12</sub> und Z wie oben definiert sind.

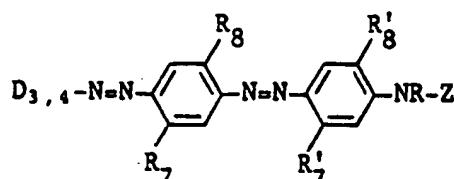
[0024] Mehr bevorzugt sind Verbindungen 1d), worin

D<sub>3,4</sub> für D<sub>3a</sub> oder D<sub>4a</sub>, insbesondere für D<sub>3b</sub> oder D<sub>4b</sub> steht;35 D<sub>3</sub> für D<sub>3a</sub> und weiter bevorzugt für D<sub>3b</sub> steht; undR für R<sub>b</sub>, wie oben definiert, steht.

## Typ (2): Disazoverbindungen, metallfrei

40 2a)

45



50

worin R<sub>7'</sub> eine der Bedeutungen von R<sub>7</sub> undR<sub>8'</sub> eine der Bedeutungen von R<sub>8</sub> haben,

jedoch davon unabhängig sind,

und R, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> und Z wie oben definiert sind.

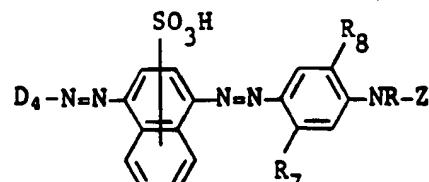
[0025] In mehr bevorzugten Verbindungen 2a) stehen

D<sub>3,4</sub> für D<sub>3a</sub> oder D<sub>4a</sub>, insbesondere für D<sub>3b</sub> oder D<sub>4b</sub>;R<sub>7'</sub> und R<sub>8'</sub> beide für Wasserstoff; undR für R<sub>b</sub>, das wie oben definiert ist.

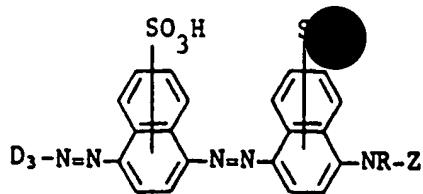
55

2b)

60



65



worin R, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> und Z wie oben definiert sind.

[0026] In mehr bevorzugten Verbindungen 2b) stehen

D<sub>4</sub> für D<sub>4a</sub>, insbesondere für D<sub>4b</sub>;

D<sub>3</sub> für D<sub>3a</sub>, insbesondere für D<sub>3b</sub>; und

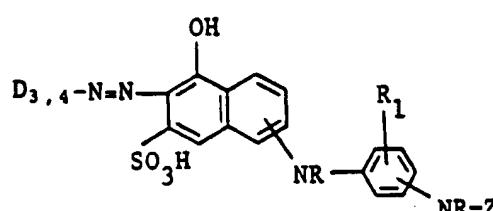
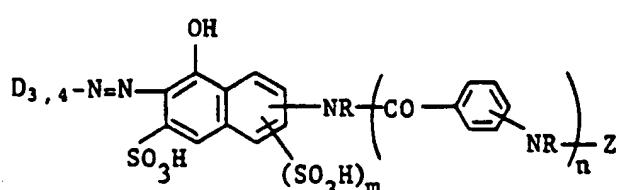
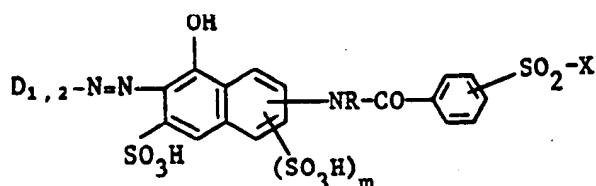
R für R<sub>b</sub>, das wie oben definiert ist.

10

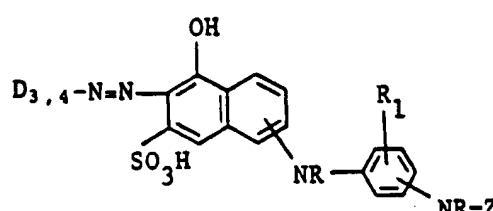
Typ (3): Monoazoverbindungen

15

3a) metallfrei



35



worin m für 0 oder 1 und  
n für 0 oder 1 stehen

45

und R, R<sub>1</sub>, X und Z wie oben definiert sind.

[0027] In mehr bevorzugten Verbindungen 3a) stehen

D<sub>1,2</sub> für D<sub>1a</sub> oder D<sub>2a</sub>, insbesondere für D<sub>1b</sub> oder D<sub>2b</sub>;

D<sub>3,4</sub> für D<sub>3a</sub> oder D<sub>4a</sub>, insbesondere für D<sub>3b</sub> oder D<sub>4b</sub>;

R<sub>1</sub> für R<sub>1a</sub>, X für X<sub>b</sub> und insbesondere für X<sub>c</sub> und R für R<sub>b</sub>, wobei R<sub>b</sub>, R<sub>1a</sub>, X<sub>b</sub> und X<sub>c</sub> wie oben definiert sind;

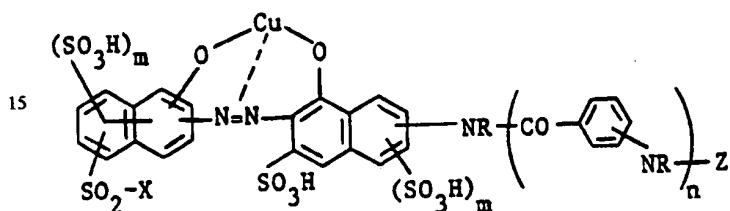
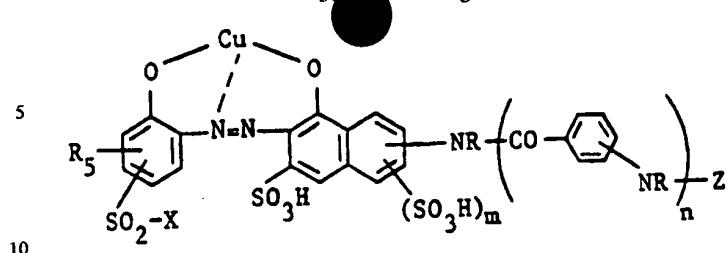
50

55

60

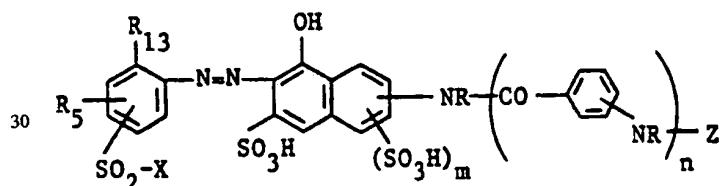
65

3b) Metallhaltige - 1 : 1-Kupferkomplexe der Verbindungen 2)



20 worin -O- und -N=N- orthoständig zueinander sind in 1,2- oder 2,1-Stellung, und  
jedes m, unabhängig voneinander, für O der 1 und  
n für O oder 1 stehen und

25 R, R<sub>5</sub>, X und Z wie oben definiert sind;  
oder auch 1 : 2-Metallkomplexe, insbesondere des Co oder Cr, die entweder zwei Monoazofarbstoffe der Formel



enthalten, die gleich oder verschieden sein können,  
35 worin R<sub>13</sub> für OH, COOH oder NR<sub>2</sub> steht, und R, R<sub>5</sub>, X, m und n wie oben definiert sind;  
oder nur einen Monoazofarbstoff der obigen Formel und einen beliebigen anderen metallkomplexbildenden Farbstoff,  
insbesondere einen geeigneten Azo- oder Azomethinfarbstoff.

40

45

50

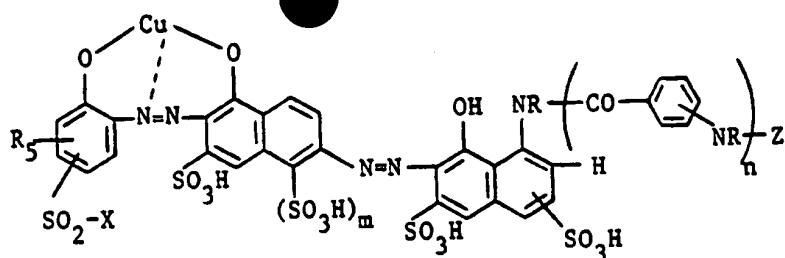
55

60

65

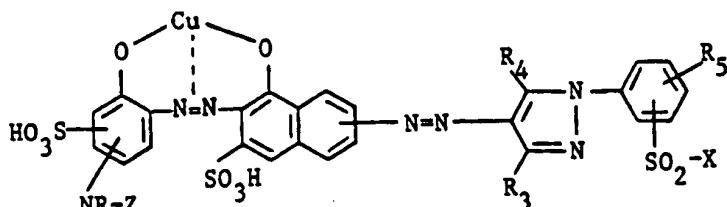
DE 40 39 866 C 2

Typ (4): Disoverbindungen – metallhaltig, insbesondere 1 : 1-Kupfkomplexe



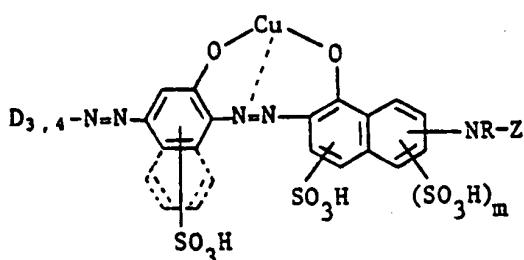
5

10



15

20



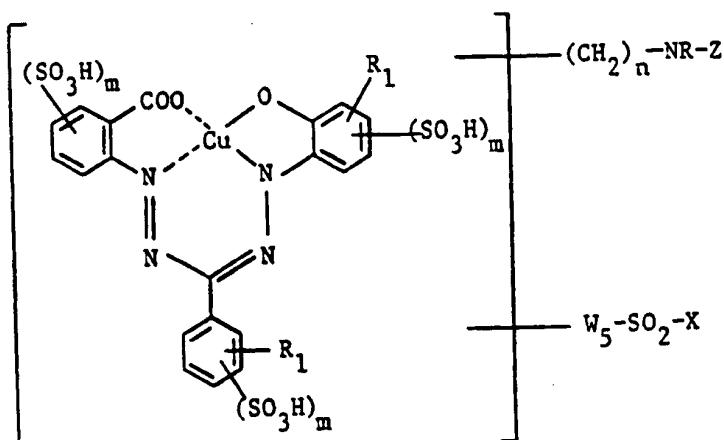
25

30

worin m für 0 oder 1,  
und n für 0 oder 1 stehen,  
und R, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, X und Z wie oben definiert sind.

35

Typ (5): Formazanverbindungen



40

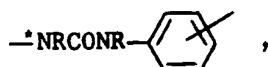
45

50

55

worin die Reste -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NR-Z und -W<sub>5</sub>-SO<sub>2</sub>-X sich an jedem der drei Phenylreste befinden können, jedoch an jeweils verschiedenen Phenylresten des Ringsystems gebunden sind,  
W<sub>5</sub> für -\*NRCONR-C<sub>2-4</sub>Alkylen- oder

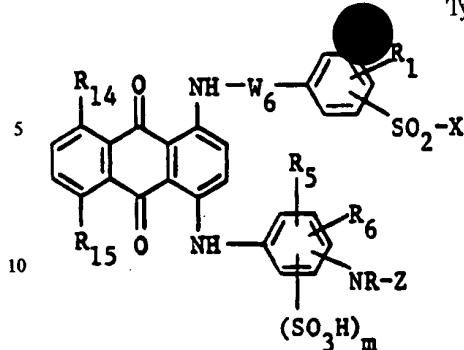
60



wobei das markierte N-Atom an das Ringsystem gebunden ist, und  
jedes m, unabhängig voneinander, für 0 oder 1, und  
n für 0 oder 1 stehen,  
und R, jedes R<sub>1</sub>, unabhängig voneinander, X und Z wie oben definiert sind.

65

#### Typ (6): Anthrachinonverbindungen



- 15 worin  
R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub>, unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen oder Hydroxy,  
W<sub>6</sub> für die direkte Bindung oder -C<sub>1-4</sub>Alkylen- und  
m für 0 oder 1 stehen, und  
R, R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, X und Z wie oben definiert sind.

20 [0028] Die Beschaffenheit des Kations der Sulfogruppen und gegebenenfalls zusätzlich vorhandener Carboxygruppen in Verbindungen der Formel I, wenn diese in Salzform vorliegen, stellt keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges, in der Chemie von Reaktivfarbstoffen übliches nicht-chromophores Kation handeln. Voraussetzung ist dabei, dass die entsprechenden Salze die Bedingung der Wasserlöslichkeit erfüllen.

25 [0029] Beispiele für geeignete Kationen sind Alkalimetallionen oder unsubstituierte oder substituierte Ammoniumionen, wie beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammonium, Triäthylammonium und Mono-, Di- und Triäthanolammonium.

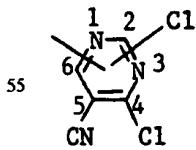
30 [0030] Bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallionen und Ammonium, davon besonders bevorzugt ist Natrium.  
[0031] Im allgemeinen können in einer Verbindung der Formel I die Kationen der Sulfogruppen und gegebenenfalls Carboxygruppen gleich oder verschieden sein und eine Mischung aus den obenerwähnten Kationen darstellen, d. h. die Verbindung kann auch in gemischter Salzform vorliegen.

35 [0032] Die Erfindung umfasst weiterhin auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I oder Gemischen davon, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel II,

X-SO<sub>2</sub>-W<sub>1</sub>{F<sub>c</sub>}W<sub>2</sub>-NHR II

35 worin F<sub>c</sub>, W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, X und R wie oben definiert sind,  
oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel II mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin umsetzt.  
[0033] Eine allfällige Metallisierung kann vor oder nach dieser Kondensationsreaktion durchgeführt werden.  
[0034] Metalfreie oder metallhaltige Mono- oder Disazoverbindungen des Typs (3) und (4) werden jedoch zweckmäßig dadurch erhalten, dass man entsprechende Diazo- und Kupplungskomponenten miteinander umsetzt, die bereits mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin kondensiert sind, und gegebenenfalls nach der Kupplung mit einer metallabgebenden Verbindung in den Metallkomplex überführt.

40 [0035] Die Isolierung der Verbindungen der Formel I kann in an sich bekannter Weise erfolgen; z. B. können die Verbindungen durch übliches Aussalzen mit Alkalimetallsalzen aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden, abfiltriert und (im Vakuum) bei leicht erhöhter Temperatur getrocknet werden.  
[0036] In Abhängigkeit von den Reaktions- und Isolierungsbedingungen wird eine Verbindung der Formel I als freie Säure oder bevorzugt in Salzform oder als gemischtes Salz erhalten und enthält dann beispielsweise eines oder mehrere der oben genannten Kationen. Salze oder gemischte Salze können aber auch ausgehend von der freien Säure auf an sich übliche Weise hergestellt werden und umgekehrt oder es kann auch eine an sich übliche Umsalzung vorgenommen werden.  
[0037] Die in Verbindungen der Formel I vorhandene Reaktivgruppe Z



- 60 die über die Brücke -W<sub>2</sub>-NR- an den Chromophor F<sub>c</sub> gebunden ist, kann in zwei isomeren Formen vorliegen und zwar mit dem nicht fixierten Chlorsubstituenten entweder in 2- oder in 6-Stellung. Diese Isomerie ist eine Folge davon, dass die Kondensation mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin nicht selektiv verläuft. Normalerweise ist das Isomerenverhältnis 2-Stellung zu 6-Stellung etwa 2 : 1.

[0038] Für gewöhnlich ist es bevorzugt, das herstellungsbedingt anfallende Isomerengemisch als solches zu verwenden. Eine Auf trennung in die einzelnen Isomere ist nicht erforderlich, könnte aber, falls gewünscht, nach an sich üblichen Methoden vorgenommen werden.

65 [0039] Die als Ausgangsmaterial eingesetzten Verbindungen der Formel II, sowie die gemäss der Verfahrensvariante verwendeten Diazo- und Kupplungskomponenten sind entweder bekannte Verbindungen oder können analog zu an sich bekannten Methoden aus bekannten Ausgangsstoffen erhalten werden.

[0040] Die Verbindungen der Formel I und Gemische davon stellen Reaktivfarbstoffe dar; sie eignen sich zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten. Bevorzugte Substrate sind zu nennen Leder und Fasermaterialien, die aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden und insbesondere aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, wie Baumwolle, Viskose oder Zellwolle bestehen oder diese enthalten. Meist bevorzugtes Substrat ist Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält.

5

[0041] Die Verbindungen der Formel I können in Färbeflossen oder in Druckpasten nach allen für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färbe- oder Druckverfahren eingesetzt werden. Bevorzugt wird nach dem Ausziehverfahren im Temperaturbereich von 30°–60°C gefärbt.

10

[0042] Die Verbindungen gemäß der Erfindung zeigen gute Kompatibilität mit bekannten Reaktivfarbstoffen; sie können allein oder wegen ihrer guten Kombinierbarkeit auch in Kombination mit geeigneten Reaktivfarbstoffen derselben Klasse, die vergleichbare färberische Eigenschaften z. B. betreffend allgemeine Echtheiten oder Ausziehvermögen besitzen, verwendet werden. Die erhaltenen Kombinationsfärbungen zeigen gute Echtheiten, die vergleichbar sind mit denen der Färbungen mit Einzelfarbstoff.

15

[0043] Mit den Verbindungen der Formel I werden gute Auszieh- und Fixierwerte erhalten. Der nicht fixierte Farbstoffanteil lässt sich leicht auswaschen. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Lichtechnik. Sie weisen zusätzlich gute Nassechtheitseigenschaften z. B. hinsichtlich Wasch-, Wasser-, Seewasser- und Schwefelsäure auf und haben gute Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen wie gegenüber chlorhaltigem Wasser, Hypochloritbleiche, Peroxidbleiche sowie gegenüber perborathaltigen Waschmitteln.

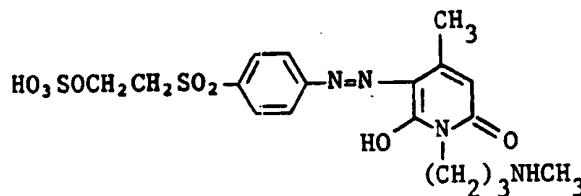
20

[0044] Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung, ohne diese einzuschränken. In den Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile, sofern nichts anderes angegeben ist; und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

### Beispiel 1

[0045] 14 Teile 4-Aminophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 50 Teilen Wasser angeteigt. Man gibt 7 Teile 30%ige Salzsäure dazu und kühlt mit 50 Teilen Eis auf 0°. Unter diesen Bedingungen wird mit 12,6 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Nach beendetem Diazotierung werden 9,8 Teile festes 1-N-Methyl-aminopropyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2 eingetragen; für die Kupplung wird der pH mit 8 Teilen 20%iger Sodalösung auf 7,0 gestellt. Der gebildete Farbstoff der Formel

25



30

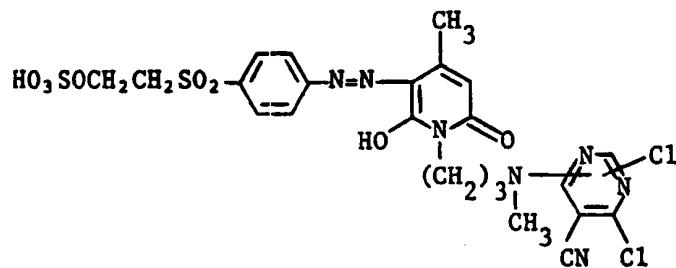
35

fällt aus und wird abfiltriert.

[0046] 33,4 Teile des feuchten Farbstoffes werden in 1000 Teilen Wasser verrührt und mit 8 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, die in 100 Teilen Eiswasser während 10 Minuten verrührt wurden, versetzt. Der pH des Reaktionsgemisches wird mit 20 Teilen 10%iger Natronlauge auf 6,0 gestellt, gleichzeitig wird die Temperatur auf 40° erhöht. Nach drei Stunden ist die Kondensation beendet. Nach Verdünnen mit 200 Teilen Wasser wird bei 50° klärfiltriert und anschliessend mit Natriumchlorid ausgesalzen. Der erhaltene Farbstoff wird abfiltriert und getrocknet. Er entspricht der Formel

40

45



50

55

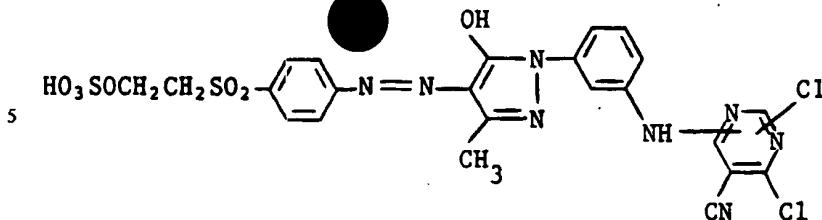
und färbt Baumwolle in grünlich gelbem Ton. Diese Färbungen zeigen gute Echtheiten.

### Beispiel 2

60

[0047] 14 Teile 4-Aminophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden wie in Beispiel 1 beschrieben diazotiert. In das resultierende Reaktionsgemisch werden 8,5 Teile 1-(3'-Aminophenyl)-3-methylpyrazolon-5 in fester Form eingetragen. Für die Kupplung wird der pH-Wert mit 33 Teilen 10%iger Natronlauge auf 7,0 gestellt. Nach 60 Minuten Reaktionszeit wird mit Natriumchlorid ausgesalzen. Der harzige Rückstand wird abgetrennt und in 300 Teilen Wasser wieder gelöst. Dieser Lösung werden bei 20° 16 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, die wie in Beispiel 1 beschrieben angerührt wurden, zugesetzt. Während einer Stunde wird der pH-Wert mit 15 Teilen 10%iger Natronlauge bei 7,0 gehalten. Anschliessend wird auf 50° erwärmt und klärfiltriert. Der erhaltene Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, filtriert und getrocknet; er entspricht der Formel

65



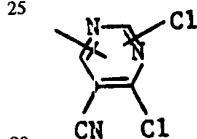
10 und färbt Baumwolle in gelben Tönen. Die Färbungen zeigen gute Echtheitseigenschaften.

Beispiele 3-97

15 [0048] Analog der in Beispiel 1 oder 2 beschriebenen Methode können unter Einsatz entsprechender Ausgangsmaterialien zur Bildung des gewünschten chromophoren Teils  $F_c$  weitere metallfreie Verbindungen der Formel I hergestellt werden, die in den folgenden Tabellen 1-9, für welche jeweils eingangs die zutreffende Formel angeführt ist, aufgelistet sind.

20 [0049] Mit den Verbindungen der Beispiele 3-97 können Substrate, welche aus Cellulosefasern bestehen oder diese enthalten, und insbesondere Textilmaterialien aus Baumwolle in den angegebenen Farbtönen nach üblichen Auszieh- und Druckverfahren gefärbt oder bedruckt werden. Die erhaltenen Färbungen und Drucke auf Baumwolle sind gut licht- und nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

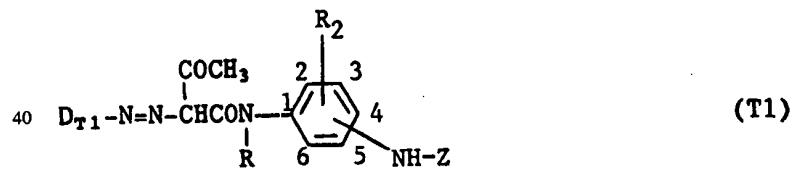
25 [0050] In allen nachfolgenden Formeln bzw. Tabellen stehen das Symbol Z für



und das Symbol  $Z_1$  für  $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ .

TABELLE 1

35 Verbindungen der Formel (T1)



45

50

55

60

65

## Beispiel

stellung

5

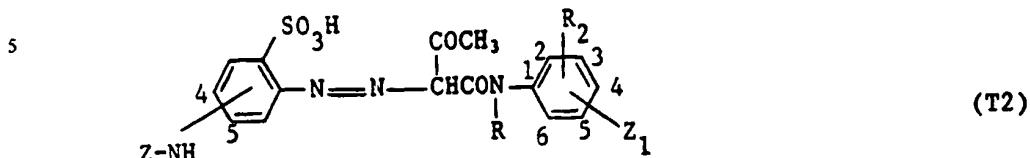
| Nr. | D <sub>T1</sub> | R               | R <sub>2</sub>       | -NH-Z |    |
|-----|-----------------|-----------------|----------------------|-------|----|
| 3   |                 | H               | SO <sub>3</sub> H(2) | 5     | 10 |
| 4   | do.             | H               | do.                  | 4     |    |
| 5   |                 | H               | do.                  | 5     | 15 |
| 6   |                 | H               | do.                  | 4     | 20 |
| 7   | do.             | CH <sub>3</sub> | do.                  | 5     | 25 |
| 8   |                 | H               | do.                  | 5     | 30 |
| 9   |                 | CH <sub>3</sub> | do.                  | 4     | 35 |
| 10  |                 | H               | H                    | 3     | 40 |
| 11  | do.             | H               | H                    | 4     | 45 |
| 12  |                 | H               | SO <sub>3</sub> H(2) | 5     | 50 |
| 13  |                 | H               | H                    | 3     | 55 |
| 14  |                 | H               | SO <sub>3</sub> H(2) | 5     | 60 |

[0051] Mit den Farbstoffen der Beispiele 3-14 werden auf Baumwolle grünstichig gelbe Färbungen erhalten.

65

TABELLE 2

Verbindungen der Formel (T2)



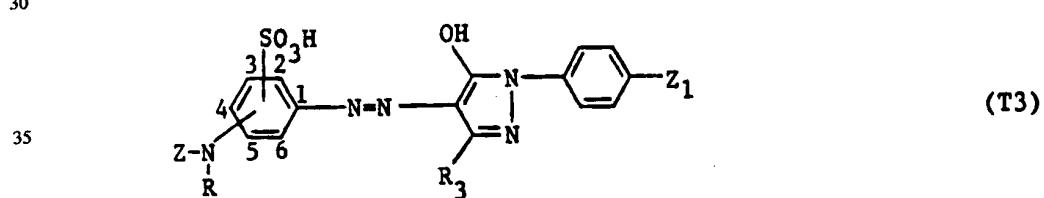
| 10 | Beispiel | Stellung | Stellung |                |                 |
|----|----------|----------|----------|----------------|-----------------|
|    | Nr.      | -NH-Z    | R        | R <sub>2</sub> | -Z <sub>1</sub> |

|    |    |   |                 |                      |   |
|----|----|---|-----------------|----------------------|---|
| 15 | 15 | 4 | H               | H                    | 3 |
|    | 16 | 5 | H               | H                    | 4 |
| 20 | 17 | 5 | CH <sub>3</sub> | H                    | 3 |
|    | 18 | 5 | H               | CH <sub>3</sub> (2)  | 4 |
|    | 19 | 4 | H               | OCH <sub>3</sub> (2) | 5 |
| 25 | 20 | 4 | CH <sub>3</sub> | H                    | 4 |

[0052] Die Farbstoffe der Beispiele 15–20 färben Baumwolle in grünlich gelben Tönen.

TABELLE 3

Verbindungen der Formel (T3)

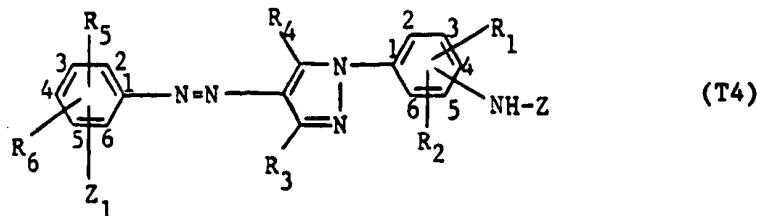


| 40 | Beispiel | Stellung           | Stellung        |       |                 |
|----|----------|--------------------|-----------------|-------|-----------------|
|    | Nr.      | -SO <sub>3</sub> H | R               | -NR-Z | R <sub>3</sub>  |
| 45 | 21       | 4                  | H               | 3     | CH <sub>3</sub> |
|    | 22       | 2                  | H               | 4     | COOH            |
|    | 23       | 2                  | CH <sub>3</sub> | 4     | CH <sub>3</sub> |
| 50 | 24       | 2                  | H               | 4     | do.             |
|    | 25       | 4                  | H               | 3     | COOH            |
|    | 26       | 4                  | CH <sub>3</sub> | 3     | do.             |
|    | 27       | 2                  | H               | 5     | CH <sub>3</sub> |

[0053] Die Farbstoffe der Beispiele 21–27 färben Baumwolle in grünlich gelben Tönen.

TABELLE 4

Verbindungen der Formel (T4)



5

10

15

20

25

30

35

40

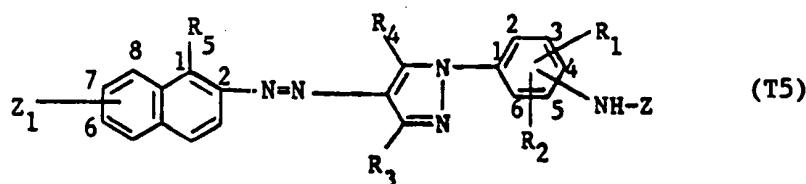
| Beispiel | Stellung        |                |                |                |                |                |                | Stellung |
|----------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|
| Nr.      | -Z <sub>1</sub> | R <sub>5</sub> | R <sub>6</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub> | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | -NH-Z    |

|    |   |  |                      |                 |                 |                      |                     |   |
|----|---|--|----------------------|-----------------|-----------------|----------------------|---------------------|---|
| 28 | 3 | H  | H                    | CH <sub>3</sub> | OH              | H                    | H                   | 3 |
| 29 | 4 | OCH <sub>3</sub> (2)                     | H                    | COOH            | OH              | H                    | H                   | 4 |
| 30 | 4 | SO <sub>3</sub> H(2)                     | H                    | CH <sub>3</sub> | OH              | H                    | H                   | 4 |
| 31 | 3 | H  | H                    | COOH            | OH              | H                    | H                   | 4 |
| 32 | 3 | OCH <sub>3</sub> (4)                     | H                    | CH <sub>3</sub> | NH <sub>2</sub> | H                    | H                   | 3 |
| 33 | 3 | H  | H                    | do.             | do.             | H                    | H                   | 3 |
| 34 | 4 | OCH <sub>3</sub> (2) CH <sub>3</sub> (5) | do.                  | OH              | H               | H                    | H                   | 4 |
| 35 | 4 | do.                                      | H                    | do.             | OH              | H                    | H                   | 3 |
| 36 | 4 | do.                                      | OCH <sub>3</sub> (5) | COOH            | OH              | SO <sub>3</sub> H(2) | H                   | 3 |
| 37 | 4 | H  | H                    | do.             | OH              | do.                  | H                   | 4 |
| 38 | 4 | SO <sub>3</sub> H(2)                     | H                    | CH <sub>3</sub> | OH              | SO <sub>3</sub> H(3) | CH <sub>3</sub> (6) | 5 |
| 39 | 4 | do.                                      | H                    | COOH            | OH              | SO <sub>3</sub> H(2) | H                   | 4 |

[0054] Mit den Farbstoffen der Beispiele 28–39 werden auf Baumwolle grünlich gelbe Färbungen erhalten.

TABELLE 5

Verbindungen der Formel (T5)



45

50

55

60

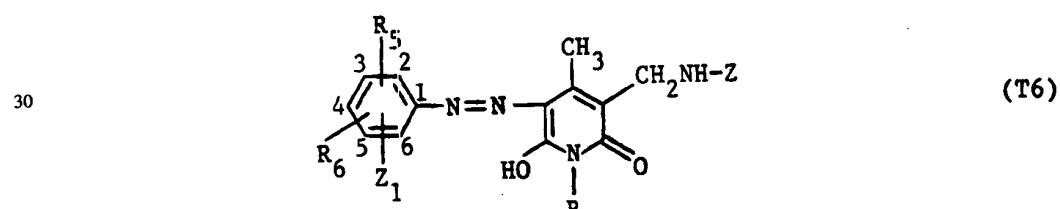
65

| Beispiel<br>Nr. | Stellung<br>-Z <sub>1</sub> | R <sub>5</sub>    |                 |                 |                      |                     | Stellung<br>-NH-Z |
|-----------------|-----------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------------|---------------------|-------------------|
|                 |                             |                   | R <sub>3</sub>  | R <sub>4</sub>  | R <sub>1</sub>       | R <sub>2</sub>      |                   |
| 40              | 6                           | SO <sub>3</sub> H | CH <sub>3</sub> | OH              | H                    | H                   | 3                 |
| 41              | 6                           | do.               | do.             | NH <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> H(2) | H                   | 3                 |
| 42              | 8                           | H                 | COOH            | OH              | SO <sub>3</sub> H(3) | CH <sub>3</sub> (6) | 5                 |
| 43              | 8                           | H                 | CH <sub>3</sub> | NH <sub>2</sub> | H                    | H                   | 3                 |
| 44              | 6                           | SO <sub>3</sub> H | do.             | OH              | H                    | H                   | 4                 |
| 45              | 6                           | do.               | COOH            | OH              | SO <sub>3</sub> H(2) | H                   | 4                 |
| 46              | 8                           | H                 | CH <sub>3</sub> | OH              | SO <sub>3</sub> H(3) | CH <sub>3</sub> (6) | 5                 |
| 47              | 8                           | H                 | COOH            | OH              | H                    | H                   | 4                 |
| 48              | 6                           | SO <sub>3</sub> H | CH <sub>3</sub> | OH              | SO <sub>3</sub> H(2) | H                   | 4                 |

[0055] Die Farbstoffe der Beispiele 40–48 färben Baumwolle in grünlich gelben Tönen.

TABELLE 6

Verbindungen der Formel (T6)



35

## Beispiel Stellung

| Beispiel<br>Nr. | Stellung<br>-Z <sub>1</sub> | R <sub>5</sub>       | R <sub>6</sub>       |                               | R <sub>10</sub> |
|-----------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------|
|                 |                             |                      | R <sub>6</sub>       | R <sub>10</sub>               |                 |
| 49              | 4                           | H                    | H                    | H                             |                 |
| 50              | 4                           | OCH <sub>3</sub> (2) | H                    | H                             |                 |
| 51              | 4                           | SO <sub>3</sub> H(2) | H                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                 |
| 52              | 3                           | H                    | H                    | H                             |                 |
| 53              | 3                           | OCH <sub>3</sub> (4) | H                    | CH <sub>3</sub>               |                 |
| 54              | 3                           | H                    | H                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                 |
| 55              | 4                           | OCH <sub>3</sub> (2) | CH <sub>3</sub> (5)  | CH <sub>3</sub>               |                 |
| 56              | 4                           | do.                  | OCH <sub>3</sub> (5) | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                 |
| 57              | 4                           | H                    | H                    | do.                           |                 |
| 58              | 4                           | SO <sub>3</sub> H(2) | H                    | H                             |                 |

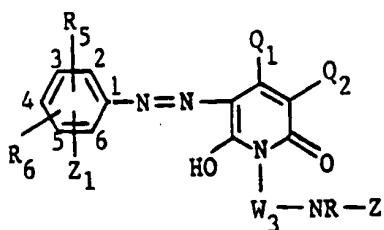
[0056] Die Farbstoffe der Beispiele 49–58 färben Baumwolle in gelben Tönen.

60

65

TABELLE 7

Verbindungen der Formel (T7)



5

10

15

[0057] In den Brückengliedern  $W_3$  ist das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden.

20

**Beispiel Stellung**

| Nr. | $-Z_1$ | $R_5$                | $R_6$                | $Q_1$                              | $Q_2$                              | $W_3$  | $R$             |
|-----|--------|----------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|-----------------|
| 59  | 4      | H                    | H                    | CH <sub>3</sub>                    | H                                  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                         | H               |
| 60  | 4      | SO <sub>3</sub> H(2) | H                    | do.                                | -CONH <sub>2</sub>                 | - <sup>*</sup> CH <sub>2</sub> CH-<br> <br>CH <sub>3</sub> | H               |
| 61  | 4      | H                    | H                    | do.                                | do.                                | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                         | H               |
| 62  | 3      | H                    | H                    | do.                                | H                                  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -         | H               |
| 63  | 4      | OCH <sub>3</sub> (2) | H                    | do.                                | H                                  | do.  | CH <sub>3</sub> |
| 64  | 3      | H                    | H                    | do.                                | H                                  | do.  | do.             |
| 65  | 4      | OCH <sub>3</sub> (2) | H                    | do.                                | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | do.  | do.             |
| 66  | 4      | H                    | H                    | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | H                                  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                         | H               |
| 67  | 4      | OCH <sub>3</sub> (2) | CH <sub>3</sub> (5)  | CH <sub>3</sub>                    | -CONH <sub>2</sub>                 | - <sup>*</sup> CH <sub>2</sub> CH-<br> <br>CH <sub>3</sub> | H               |
| 68  | 3      | do.                  | H                    | do.                                | do.                                | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                         | H               |
| 69  | 3      | do.                  | OCH <sub>3</sub> (5) | do.                                | H                                  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -         | CH <sub>3</sub> |
| 70  | 3      | H                    | H                    | do.                                | -CONH <sub>2</sub>                 | do.  | do.             |
| 71  | 3      | SO <sub>3</sub> H(2) | H                    | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | do.                                | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                         | H               |
| 72  | 3      | do.                  | H                    | CH <sub>3</sub>                    | H                                  | - <sup>*</sup> CH <sub>2</sub> CH-<br> <br>CH <sub>3</sub> | H               |
| 73  | 3      | do.                  | H                    | do.                                | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -         | CH <sub>3</sub> |

25

30

35

40

45

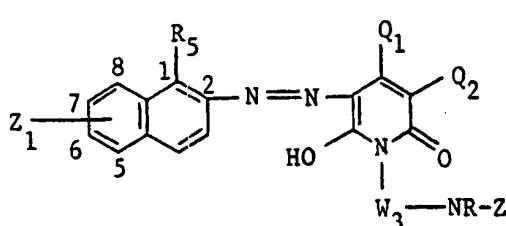
50

[0058] Mit den Farbstoffen der Beispiele 59–73 werden auf Baumwolle gelbe Färbungen erhalten.

TABELLE 8

55

Verbindungen der Formel (T8)



60

65

[0059] In den Brückengliedern  $W_3$  ist das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden.

## Beispiel Stellung

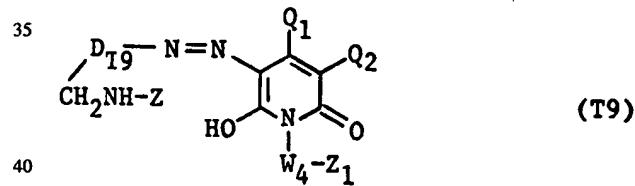
| Nr. | -Z <sub>1</sub> | R <sub>5</sub>    | Q <sub>1</sub>                     | Q <sub>2</sub>                     | W <sub>3</sub>                                     | R  |
|-----|-----------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|--|
| 5   |                 |                   |                                    |                                    |  |  |
| 74  | 6               | H                 | CH <sub>3</sub>                    | H                                  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                 | H  |
| 75  | 6               | H                 | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | H                                  | -*CH <sub>2</sub> CH-                              | H  |
| 10  |                 |                   |                                    |                                    | CH <sub>3</sub>                                    |  |
| 76  | 6               | H                 | CH <sub>3</sub>                    | -CONH <sub>2</sub>                 | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | CH <sub>3</sub>                                    |
| 77  | 6               | H                 | do.                                | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                 | H  |
| 15  | 78              | 8                 | SO <sub>3</sub> H                  | do.                                | H  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - |
| 79  | 6               | H                 | do.                                | H                                  | do.  | do.  |
| 80  | 8               | SO <sub>3</sub> H | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | -CONH <sub>2</sub>                 | do.  | do.  |
| 20  | 81              | 6                 | do.                                | CH <sub>3</sub>                    | H  | do.  |
| 82  | 7               | do.               | do.                                | H                                  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                 | H  |
| 83  | 7               | H                 | do.                                | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | -*CH <sub>2</sub> CH-                              | H  |
| 25  |                 |                   |                                    |                                    | CH <sub>3</sub>                                    |  |
| 84  | 8               | H                 | do.                                | do.                                | do.  | H  |

[0060] Die Farbstoffe der Beispiele 74-84 färben Baumwolle in gelben Tönen.

30

TABELLE 9

Verbindungen der Formel (T9)



[0061] In den Brückengliedern W<sub>4</sub> ist das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden; in D<sub>T9</sub> ist die markierte freie Bindung an die Azogruppe gebunden.

45

50

55

60

65

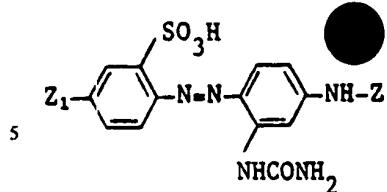
## Beispiel

| Nr. | D <sub>T9</sub> | Q <sub>1</sub>                     | Q <sub>2</sub>                     | W <sub>4</sub>  |    |
|-----|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|---|----|
| 85  |                 | CH <sub>3</sub>                    | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | -*CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                                 | 10 |
| 86  |                 | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | CN                                 | do.   | 15 |
| 87  | do.             | CH <sub>3</sub>                    | H                                  | do.   |    |
| 88  |                 | do.                                | H                                  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | 20 |
| 89  | do.             | do.                                | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | do.   |    |
| 90  | do.             | do.                                | -CONH <sub>2</sub>                 | -*CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                                 | 25 |
| 91  |                 | do.                                | H                                  | do.   | 30 |
| 92  | do.             | do.                                | -CONH <sub>2</sub>                 | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | 35 |
| 93  |                 | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | H                                  | do.   | 40 |
| 94  | do.             | CH <sub>3</sub>                    | H                                  | -*CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                                 |    |
| 95  | do.             | do.                                | -CONH <sub>2</sub>                 | do.   | 45 |
| 96  | do.             | do.                                | -CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H | do.   |    |
| 97  | do.             | do.                                | H                                  | -*CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                                 | 50 |

[0062] Die Farbstoffe der Beispiele 85–97 färben Baumwolle in gelben Tönen.

## Beispiel 98

[0063] 36,1 Teile 4-Amino-3-sulfophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 200 Teilen Wasser angerührt, es resultiert ein pH unter 1. Bei 0°–5° wird dann mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazoniumverbindung wird mit 15,1 Teilen 3-Aminophenylharnstoff bei 5° und pH 4,5 gekuppelt. Nach beendeter Kupplung wird die erhaltene Suspension abfiltriert; der Niederschlag wird wieder in 200 Teilen angerührt. Dazu gibt man 22,9 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin und lässt bei pH 7 reagieren. Nach etwa 3 Stunden bei 35° ist die Umsetzung beendet. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet; er entspricht der Formel



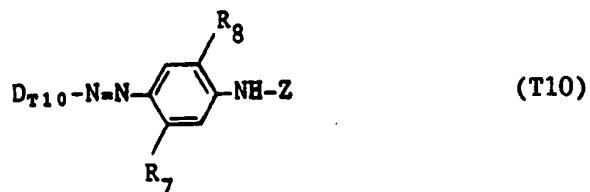
und färbt Baumwolle in gelben Tönen. Die Färbungen zeigen gute Echtheiten.

10

## Beispiele 99–112

[0064] Analog der in Beispiel 98 beschriebenen Methode können unter Verwendung geeigneter Ausgangsmaterialien weitere metallfreie Monoazoverbindungen hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T10),

15



20

für welche in der folgenden Tabelle 10 die Variablen angeführt sind. Die Farbstoffe der Beispiele 99–112 färben Baumwolle in gelben Tönen, die Färbungen sind gut licht- und nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABELLE 10

Verbindungen der Formel (T10)

5

## Beispiel

| Nr. | D <sub>T10</sub> | R <sub>7</sub>       | R <sub>8</sub>   |    |
|-----|------------------|----------------------|------------------|----|
| 99  |                  | -NHCONH <sub>2</sub> | H                | 10 |
| 100 | do.              | -NHCOCH <sub>3</sub> | H                | 15 |
| 101 | do.              | H                    | OCH <sub>3</sub> |    |
| 102 |                  | -NHCONH <sub>2</sub> | H                | 20 |
| 103 | do               | CH <sub>3</sub>      | CH <sub>3</sub>  |    |
| 104 | do.              | OCH <sub>3</sub>     | OCH <sub>3</sub> | 25 |
| 105 |                  | -NHCOCH <sub>3</sub> | H                | 30 |
| 106 | do.              | CH <sub>3</sub>      | H                |    |
| 107 | do.              | do.                  | OCH <sub>3</sub> | 35 |
| 108 |                  | -NHCONH <sub>2</sub> | H                | 40 |
| 109 |                  | do.                  | H                | 45 |
| 110 |                  | CH <sub>3</sub>      | OCH <sub>3</sub> | 50 |
| 111 |                  | do.                  | do.              | 55 |
| 112 | do.              | -NHCOCH <sub>3</sub> | H                | 60 |

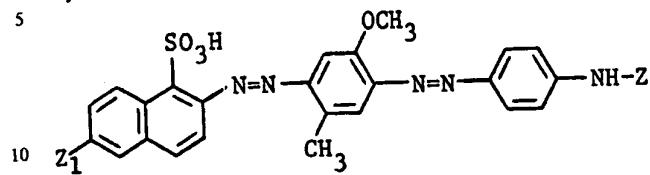
## Beispiel 113

[0065] 41,1 Teile 2-Amino-1-sulfonaphthyl-6-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 250 Teilen Wasser angerührt, wobei ein pH unter 1 resultiert. Bei 0°-5° wird mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazoniumverbindung wird bei max. 5° und pH 5 auf 13,7 Teile 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol gekuppelt. Das Reaktionsprodukt wird auf Anwesenheit von 50 Teilen 30%iger Salzsäure mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Anschliessend wird auf

65

# DE 40 39 866 C 2

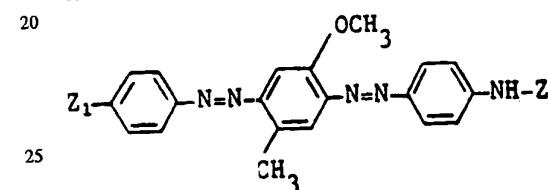
20,5 Teile Anilin- $\omega$ -methansulfonäure gekuppelt, die Kupplung erfolgt bei max. 10° und pH 4,5. Nach beendeter Kupplung wird mit Natronlauge auf ca. 13 gestellt, bei max. 30° wird dann durch langsame Zutropfen von 17 Teilen 5-40%igem Wasserstoffperoxid die Verseifung durchgeführt. Die Umsetzung der freien Aminogruppe mit 22,9 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin findet bei 35° und pH 7 statt. Nach dem Isolieren erhält man den Farbstoff der Formel



als gelbbraunes Pulver. Mit dem Farbstoff erhält man orangefarbene Baumwollfärbcungen, die gute Echtheiten zeigen.

## Beispiel 114

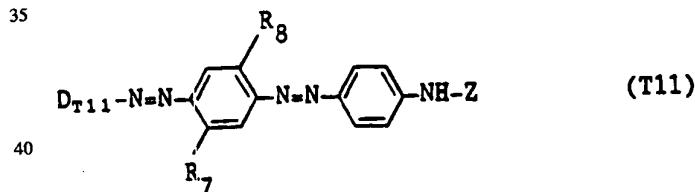
20 [0066] Werden in Beispiel 113 anstelle der 41,1 Teile 2-Amino-1-sulfonaphthyl-6-(2'-sulfatoäthyl)sulfon 28,1 Teile 4-Aminophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon, die in 200 Teilen Wasser angerührt werden, eingesetzt und wird ansonsten in gleicher Weise wie in Beispiel 113 beschrieben verfahren, so erhält man den Farbstoff der Formel,



der Baumwolle in orangen Tönen färbt. Die Färbungen haben gute Licht- und Nassechtheiten und sind beständig gegen oxidative Einflüsse.

## Beispiele 115-125

[0067] Analog der in Beispiel 113 oder 114 beschriebenen Methode können weitere metallfreie Disazoverbindungen hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T11),



für welche in der folgenden Tabelle 11 die Variablen angegeben sind. Die Farbstoffe der Beispiele 115-125 färben Baumwolle in orangen Tönen mit guten Echtheiten.

45 TABELLE 11

Verbindungen der Formel (T11)

### 50 Beispiel

| Nr.    | D <sub>T11</sub> | R <sub>7</sub>       | R <sub>8</sub>   |
|--------|------------------|----------------------|------------------|
| 55 115 | Z <sub>1</sub> - | H                    | OCH <sub>3</sub> |
| 60 116 | do.              | -NHCOCH <sub>3</sub> | H                |
| 117    | do.              | -NHCONH <sub>2</sub> | H                |

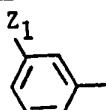
## Beispiel

Nr.

D<sub>T11</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>

5

118

CH<sub>3</sub>

H

10

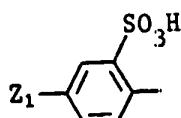
119

do.

OCH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>

15

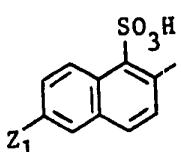
120

CH<sub>3</sub>

H

20

121



do.

OCH<sub>3</sub>

25

122

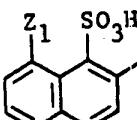
do.

-NHCOCH<sub>3</sub>

H

30

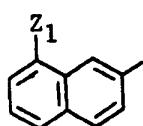
123

CH<sub>3</sub>

H

35

124



do.

H

40

125

do.

-NHCOCH<sub>3</sub>

H

45

## Beispiel 126

[0068] 23,9 Teile 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure werden bei 25° in 300 Teilen Wasser verrührt und unter Zusatz von 13 Teilen 30%iger Natriumhydroxidlösung gelöst.

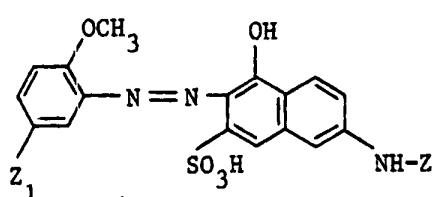
[0069] Daneben werden 22,9 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin in 120 Teilen Aceton gelöst und dann in eine Mischung aus 120 Teilen Eis und 60 Teilen Wasser eingerührt. In dieses Gemisch wird bei 0°-5° innert 30 Minuten die obige Lösung der 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure zugetropft, wobei durch gleichzeitige Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung ein pH-Wert von 2,4-2,7 eingehalten wird. Man lässt solange röhren, bis keine freie Aminogruppe mehr nachweisbar ist.

[0070] Die erhaltene Suspension wird in die auf übliche Weise hergestellte Diazoniumsalzverbindung von 31,1 Teilen 2-Amino-1-methoxy-4-(2-sulfatoäthyl)sulfonylbenzol eingetragen. Bei 0°-5° wird der pH-Wert des Kupplungsgemisches durch Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung auf 7,1 gestellt. Man röhrt bei diesem pH, bis die Kupplung beendet ist. Der Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen und isoliert. Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff der Formel

50

55

60

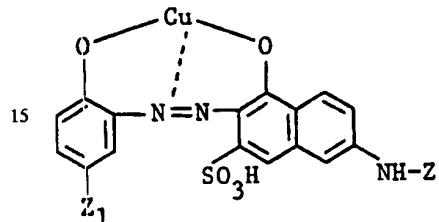


65

als dunkelrotes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst und Baumwolle in scharlachroten Tönen färbt. Die Färbungen zeigen gute Licht- und Nassechtheiten und sind beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

## Beispiel 127

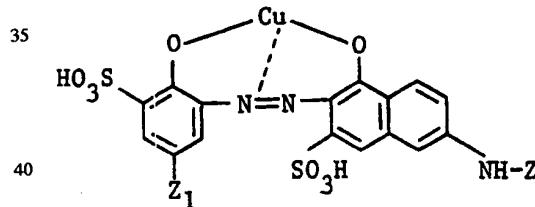
[0071] In die gemäss Beispiel 126 hergestellte Suspension aus 23,9 Teilen 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure und 22,9 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin wird bei 5°-8° innert 30 Minuten die auf übliche Weise hergesetzte Diazoniumsalzlösung von 29,7 Teilen 2-Amino-1-hydroxy-4-(2'-sulfatoäthyl)sulfonylbenzol eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung wird der pH-Wert bei 8-9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wird das Reaktionsgemisch mit Salzsäure auf pH 5,5 gestellt. Dann lässt man innerhalb von 30 Minuten eine wässrige Lösung von 23,7 Teilen Kupfersulfat · 5H<sub>2</sub>O zutropfen, wobei der pH-Wert des Gemisches durch Zutropfen von verdünnter Natriumcarbonatlösung bei 5,5-6,5 gehalten wird. Nach beendeter Kupferung wird das Reaktionsprodukt mit Natriumchlorid ausgesalzen und isoliert. Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff der Formel



als dunkles Pulver, das sich in Wasser mit bordeauxroter Farbe löst und Baumwolle in bordeauxroten Tönen färbt. Die Färbungen zeigen gute Licht- und Naschtheiten und sind beständig gegen oxidative Einflüsse.

## Beispiel 128

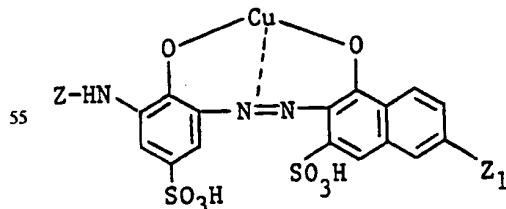
[0072] 36,1 Teile 3-Amino-5-sulfophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 200 Teilen Wasser angerührt, wobei ein pH unter 1 resultiert. Mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung wird bei max. 5° diazotiert. Die Kupplung erfolgt auf 41,1 Teile des gemäss Beispiel 121 hergestellten Kondensationsproduktes aus 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure und 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, sie wird bei Raumtemperatur und pH 5-6 durchgeführt. Anschliessend wird bei Raumtemperatur mit 25 Teilen Kupfersulfat · 5H<sub>2</sub>O unter Zusatz von 58 Teilen Natriumacetat und 8 Teilen Borax oxidativ geupfert, wobei dem Reaktionsgemisch innerhalb von 15 Minuten 48 Teile 40%iges Wasserstoffperoxid zugetropft werden. Nach weiteren 30 Minuten ist die Kupferung beendet und der gebildete Farbstoff kann isoliert werden. Er entspricht der Formel



und wird als dunkles Pulver erhalten. Der Farbstoff färbt Baumwolle rubinrot. Die Färbungen zeigen gute Echtheiten.

## Beispiel 129

[0073] Auf analoge Weise wie in Beispiel 128 beschrieben kann ausgehend von dem Kondensationsprodukt aus 3-Amino-5-nitrobenzolsulfinsäure und 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, das reduziert und diazotiert wird, durch Kupplung mit 1-Hydroxy-6-(2'-sulfatoäthyl)sulfonylnaphthalin-3-sulfinsäure und abschliessende oxidative Kupferung der Farbstoff der Formel



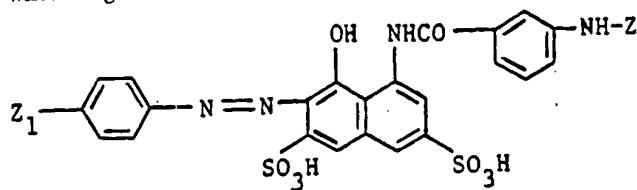
erhalten werden, der Baumwolle in blauvioletten Rubintönen färbt. Die Färbungen zeigen sehr gute Echtheiten.

## Beispiel 130

[0074] 23 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin werden in 120 Teilen Aceton gelöst, diese Lösung wird dann in eine Mischung aus 60 Teilen Wasser und 100 Teilen Eis eingerührt. In die kalte Suspension lässt man innerhalb von 20 Minuten eine eiskalte Lösung von 21,9 Teilen 1-(3'-Aminobenzoylamino)-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfinsäure in Wasser, die vorher auf pH 5 gestellt wurde, unter gleichzeitiger Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung so zufließen, dass die Reaktionsmischung bei pH 4,5 gehalten wird. Nach Beendigung der Kondensation wird die Suspension auf pH 6

# DE 40 39 866 C 2

gestellt. Nun trägt man eine ähnliche Weise hergestellte Diazoniumsalzverbindung von 23,3 Teilen 4-Aminophenyl-(2'sulfatoäthyl)sulfon bei 0°-10° in die Suspension ein, wobei mit Natriumcarbonatlösung der pH-Wert bei 6-6,5 gehalten wird. Der gebildete Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, isoliert und getrocknet. Er hat die Formel



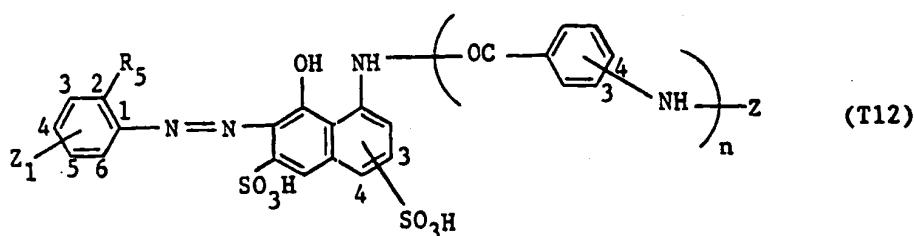
und färbt Baumwolle in brillanten blaustichig-roten Tönen. Die Färbungen sind sehr gut licht- und nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

## Beispiele 131-162

[0075] Analog der in Beispiel 130 beschriebenen Methode können weitere metallfreie Monoazoverbindungen erhalten werden, die in den folgenden Tabellen 12 und 13, für welche eingangs die zutreffende Formel angeführt ist, zusammengefasst sind. Mit den Farbstoffen der Beispiele 131-162 wird Baumwolle in brillanten blaustichig-roten Tönen gefärbt. Die Färbungen zeigen gute Echtheiten.

TABELLE 12

Verbindungen der Formel (T12)



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

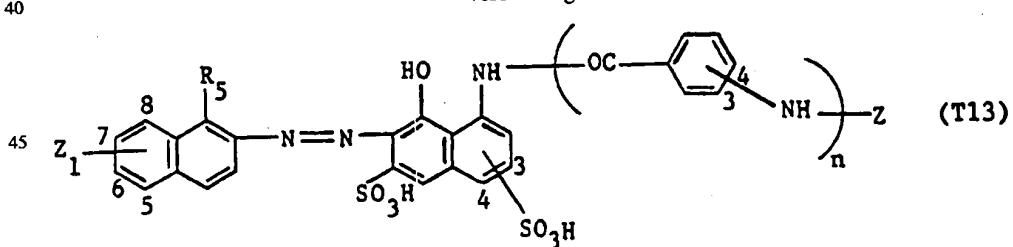
60

65

|    | Beispiel Stellung<br>Nr. | $-Z_1$ | $R_5$   | Stellung<br>$-SO_3H$ | n | Stellung<br>$-NH-Z$ |
|----|--------------------------|--------|---------|----------------------|---|---------------------|
| 5  |                          |        |         |                      |   |                     |
|    | 131                      | 4      | H       | 3                    | 1 | 4                   |
| 10 | 132                      | 4      | $SO_3H$ | 3                    | 1 | 4                   |
|    | 133                      | 4      | H       | 4                    | 1 | 4                   |
|    | 134                      | 4      | H       | 4                    | 1 | 3                   |
| 15 | 135                      | 4      | $SO_3H$ | 4                    | 1 | 3                   |
|    | 136                      | 4      | do.     | 3                    | 1 | 3                   |
|    | 137                      | 4      | do.     | 4                    | 1 | 4                   |
| 20 | 138                      | 4      | H       | 3                    | 0 | -                   |
|    | 139                      | 4      | H       | 4                    | 0 | -                   |
|    | 140                      | 4      | $SO_3H$ | 3                    | 0 | -                   |
| 25 | 141                      | 4      | do.     | 4                    | 0 | -                   |
|    | 142                      | 3      | H       | 3                    | 1 | 3                   |
|    | 143                      | 3      | H       | 3                    | 1 | 4                   |
| 30 | 144                      | 3      | H       | 4                    | 1 | 4                   |
|    | 145                      | 3      | H       | 4                    | 1 | 3                   |
|    | 146                      | 3      | H       | 3                    | 0 | -                   |
| 35 | 147                      | 3      | H       | 4                    | 0 | -                   |

TABELLE 13

Verbindungen der Formel (T13)



50

55

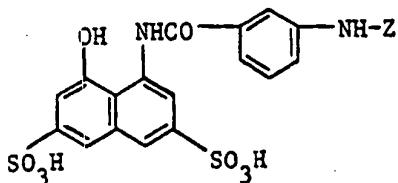
60

65

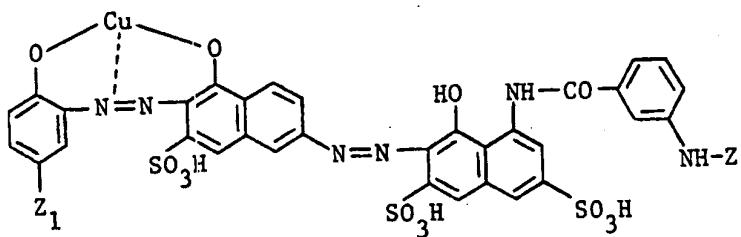
| Beispiel<br>Nr. | R <sub>5</sub>    | S<br>-Z <sub>1</sub> | Stellung<br>-SO <sub>3</sub> H | n | Stellung<br>-NH-Z |    |
|-----------------|-------------------|----------------------|--------------------------------|---|-------------------|----|
| 148             | SO <sub>3</sub> H | 6                    | 3                              | 1 | 3                 |    |
| 149             | do.               | 6                    | 3                              | 1 | 4                 | 10 |
| 150             | do.               | 6                    | 4                              | 1 | 4                 |    |
| 151             | do.               | 6                    | 4                              | 1 | 3                 |    |
| 152             | H                 | 6                    | 3                              | 0 | -                 | 15 |
| 153             | H                 | 6                    | 4                              | 0 | -                 |    |
| 154             | SO <sub>3</sub> H | 8                    | 3                              | 1 | 3                 |    |
| 155             | do.               | 8                    | 3                              | 1 | 4                 | 20 |
| 156             | do.               | 8                    | 4                              | 1 | 3                 |    |
| 157             | do.               | 8                    | 4                              | 1 | 4                 |    |
| 158             | H                 | 8                    | 4                              | 0 | -                 | 25 |
| 159             | H                 | 8                    | 3                              | 1 | 3                 |    |
| 160             | H                 | 8                    | 3                              | 1 | 4                 |    |
| 161             | H                 | 8                    | 4                              | 1 | 3                 | 30 |
| 162             | H                 | 8                    | 3                              | 0 | -                 |    |

## Beispiel 163

[0076] 29,7 Teile 1-Amino-2-hydroxy-5-(2'-sulfatoäthyl)sulfonylbenzol werden nach bekannter Methode diazotiert und zu 23,9 Teilen 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure gegeben. Mit verdünnter Natriumcarbonatlösung wird der pH-Wert der Mischung langsam auf 8 gestellt. Die Reaktionstemperatur beträgt 0°–5°. Zu dem gebildeten Monoazoder Farbstoff gibt man 6,9 Teile Natriumnitrit und tropft das Reaktionsgemisch langsam in Salzsäure von 0°–3°. Zu der erhaltenen Diazoniumverbindung werden 61 Teile der Kupplungsverbindung der Formel



hergestellt wie in Beispiel 130 beschrieben, gegeben. Durch Zutropfen von verdünnter Sodalösung wird langsam ein pH von 6,5–7 eingestellt. Nach beendeter Kupplung wird der pH-Wert der Farbstofflösung mit Salzsäure auf 5,5 eingestellt. Hierzu tropft man in ca. 30 Minuten eine wässrige Lösung von 24,9 Teilen Kupfersulfat · 5H<sub>2</sub>O. Gleichzeitig wird der pH-Wert der Reaktionsmischung mit Sodalösung bei 5,5–6,5 gehalten. Nach beendeter Kupferung wird der Farbstoff durch Aussalzen und Filtrieren isoliert und getrocknet; er entspricht der Formel



und färbt Baumwolle in marineblauen Tönen mit guten Echtheiten.

## Beispiele 164–217

[0077] In den folgenden Tabellen 14–19 sind der Erfahrung entsprechende Formazanverbindungen angeführt. Sie werden durch Kondensationsreaktion der entsprechenden Hydrazinverbindung, Diazoniumverbindung und Aldehyd in An-

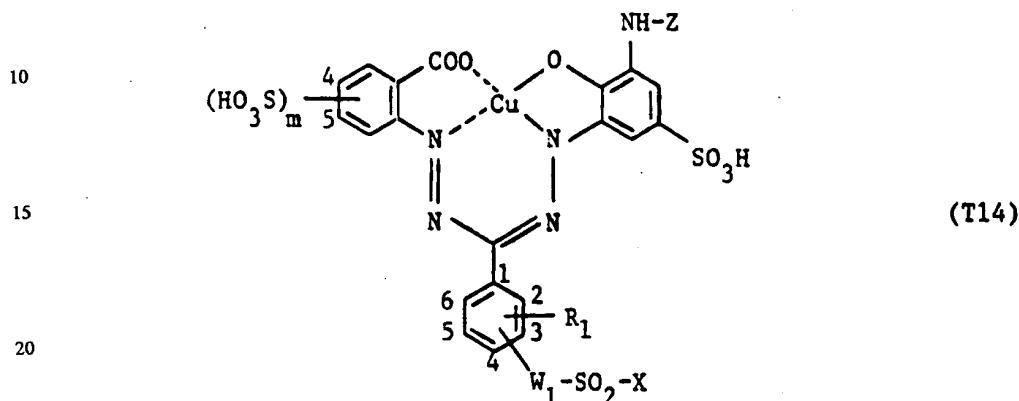
wesenheit von Kupfersalzen angegeben zu an sich bekannten Verfahrenswegen hergestellt. Einzangs zu jeder dieser Tabellen ist die zutreffende Formel angegeben, für welche folgend die Variablen aufgelistet sind.

[0078] Die Farbstoffe der Tabellen 14-19 färben Baumwolle in dunkelblauen Tönen mit guten Echtheiten.

5

TABELLE 14

Verbindungen der Formel (T14)



25 Beispiel Stellung

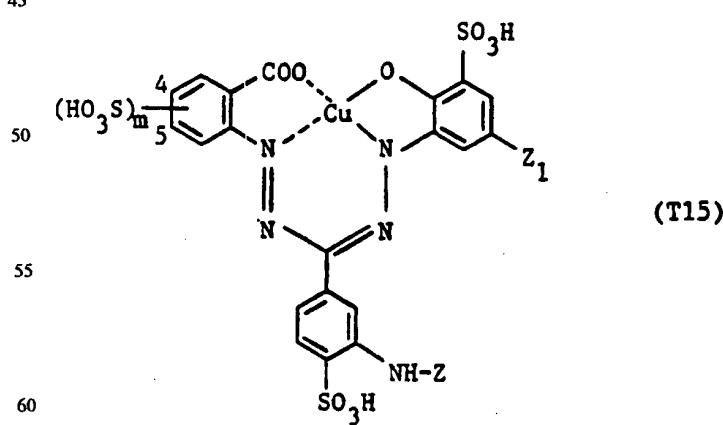
| Nr. | m   | -SO <sub>3</sub> H | W <sub>1</sub> | X  | -W <sub>1</sub> -SO <sub>2</sub> -X                 | R <sub>1</sub>       |
|-----|-----|--------------------|----------------|--|---|----------------------|
| 30  | 164 | 0                  | -              | direkte Bindung                          | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H | H                    |
|     | 165 | 1                  | 4              | do.                                      | do.   | H                    |
|     | 166 | 1                  | 5              | do.                                      | do.   | H                    |
| 35  | 167 | 0                  | -              | -NHCONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | do.   | SO <sub>3</sub> H(4) |
|     | 168 | 1                  | 4              | do.                                      | do.   | H                    |
|     | 169 | 1                  | 5              | do.                                      | -CH=CH <sub>2</sub>                                 | SO <sub>3</sub> H(4) |

40

[0079] In der Brücke W<sub>1</sub> ist das markierte N-Atom mit einem C-Atom des Benzolringes verknüpft.

TABELLE 15

Verbindungen der Formel (T15)



65

## Beispiel

|     |   |                                |
|-----|---|--------------------------------|
| Nr. | m | Stellung<br>-SO <sub>3</sub> H |
|-----|---|--------------------------------|

5

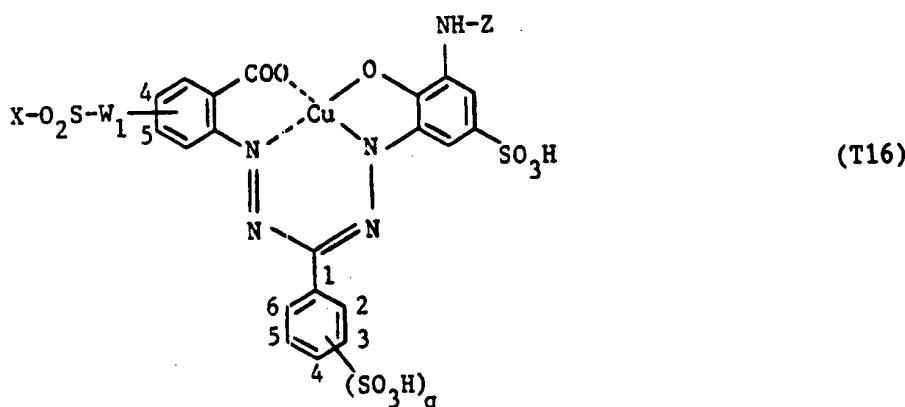
|     |   |   |
|-----|---|---|
| 170 | 0 | - |
| 171 | 1 | 4 |
| 172 | 1 | 5 |

10

TABELLE 16

Verbindungen der Formel (T16)

15



20

25

30

## Beispiel

| Nr. | W <sub>1</sub> | X | Stellung<br>-W <sub>1</sub> -SO <sub>2</sub> -X | q | Stellung<br>-SO <sub>3</sub> H |
|-----|----------------|---|---|---|--------------------------------|
|-----|----------------|---|---|---|--------------------------------|

35

|     |                 |   |   |   |     |
|-----|-----------------|---|---|---|-----|
| 173 | direkte Bindung | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H | 4 | 0 | -   |
| 174 | do.             | do.   | 4 | 1 | 4   |
| 175 | do.             | do.   | 4 | 2 | 2,4 |
| 176 | do.             | do.   | 5 | 0 | -   |
| 177 | do.             | do.   | 5 | 1 | 4   |
| 178 | do.             | do.   | 5 | 2 | 2,4 |

40

45

|     |          |                     |     |   |     |    |
|-----|----------|---------------------|-----|---|-----|----|
| 179 | -NHCONH- |                     | do. | 5 | 1   | 4  |
| 180 | do.      | do.                 | 4   | 1 | 4   | 50 |
| 181 | do.      | -CH=CH <sub>2</sub> | 5   | 2 | 2,4 |    |

|     |  |     |   |   |   |    |    |
|-----|--|-----|---|---|---|----|----|
| 182 | -NHCONH-                                 |     | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H | 5 | 1 | 2  | 55 |
| 183 | -NHCONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | do. | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H | 5 | 1 | 4  |    |
| 184 | do.                                      | do. | 4   | 1 | 4 | 60 |    |

185 do. -CH=CH<sub>2</sub> 5 2 2,4

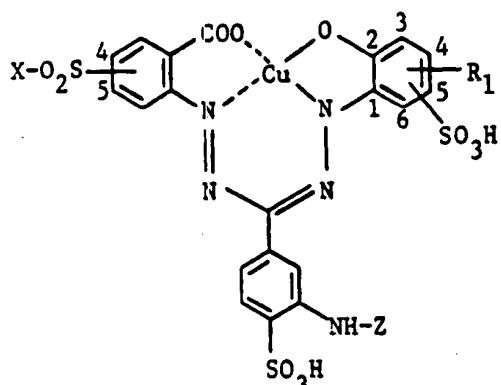
[0080] In der Brücke W<sub>1</sub> ist das markierte N-Atom an ein C-Atom des Benzolringes gebunden.

60

65

TABELLE 17

### Verbindungen der Formel (T17)

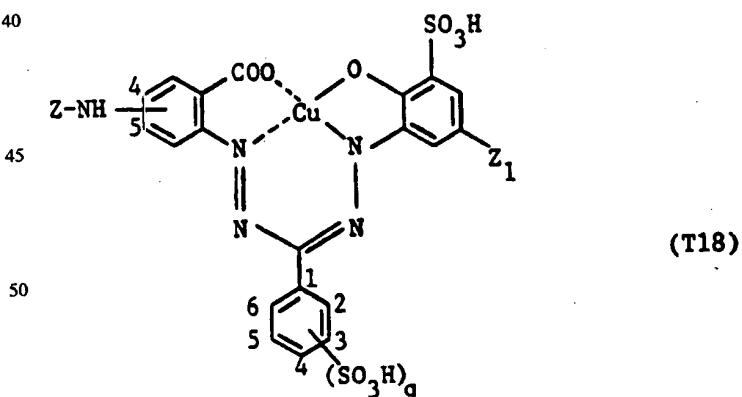


(T17)

|    | Beispiel |   | Stellung            |                      | Stellung           |
|----|----------|---|---------------------|----------------------|--------------------|
| 20 | Nr.      | X   | -SO <sub>2</sub> -X | R <sub>1</sub>       | -SO <sub>3</sub> H |
| 25 | 186      | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H | 4                   | SO <sub>3</sub> H(3) | 5                  |
|    | 187      | -CH=CH <sub>2</sub>                                 | 5                   | do.                  | 5                  |
|    | 188      | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H | 5                   | do.                  | 5                  |
| 30 | 189      | do.   | 5                   | Cl(3)                | 5                  |
|    | 190      | do.   | 4                   | do.                  | 5                  |
|    | 191      | do.   | 4                   | Cl(5)                | 3                  |
| 35 | 192      | do.   | 5                   | do.                  | 3                  |

TABELLE 18

### Verbindungen der Formel (T18)



(T18)

| Beispiel<br>Nr. | Stellung<br>-NH-Z | q | Stellung<br>-SO <sub>3</sub> H |
|-----------------|-------------------|---|--------------------------------|
|-----------------|-------------------|---|--------------------------------|

5

|     |   |   |     |
|-----|---|---|-----|
| 193 | 4 | 1 | 2   |
| 194 | 4 | 0 | -   |
| 195 | 4 | 1 | 4   |
| 196 | 4 | 2 | 2,4 |
| 197 | 5 | 1 | 2   |
| 198 | 5 | 1 | 4   |
| 199 | 5 | 2 | 2,4 |
| 200 | 5 | 0 | -   |

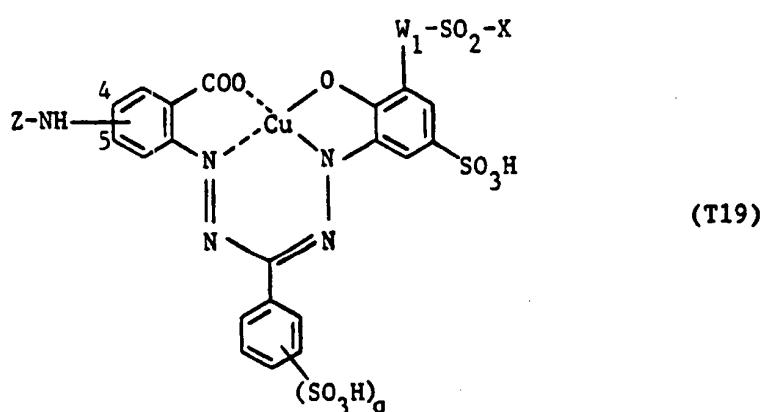
10

15

20

TABELLE 19

Verbindungen der Formel (T19)



Beisp. Stellung

Nr. -NH-Z W<sub>1</sub> X q -SO<sub>3</sub>H

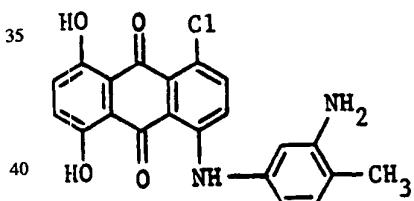
|     |   |  |   |   |     |
|-----|---|--|---|---|-----|
| 201 | 4 | -NHCONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H | 1 | 2   |
| 202 | 4 | do.                                      | do.   | 0 | -   |
| 203 | 4 | do.                                      | do.   | 1 | 4   |
| 204 | 5 | do.                                      | do.   | 1 | 2   |
| 205 | 5 | do.                                      | do.   | 0 | -   |
| 206 | 5 | do.                                      | do.   | 1 | 4   |
| 207 | 5 | do.                                      | -CH=CH <sub>2</sub>                                 | 2 | 2,4 |
| 208 | 4 | do.                                      | do.   | 2 | 2,4 |

| Beisp. | Stellung |                |          | X   | q   | Stellung           |   |
|--------|----------|----------------|----------|---|-----|--------------------|---|
| Nr.    | -NH-Z    | W <sub>1</sub> |          |   |     | -SO <sub>3</sub> H |   |
| 5      |          |                |          |   |     |                    |   |
| 209    | 5        | -NHCONH-       |          | -CH=CH <sub>2</sub>                                 | 2   | 2,4                |   |
| 10     |          |                |          |   |     |                    |   |
| 210    | 4        | do.            |          | do.   | 2   | 2,4                |   |
| 211    | 4        | do.            |          | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H | 1   | 2                  |   |
| 15     | 212      | 4              | do.      | do.   | 0   | -                  |   |
| 213    | 4        | do.            |          | do.   | 1   | 4                  |   |
| 214    | 5        | do.            |          | do.   | 1   | 2                  |   |
| 20     | 215      | 5              | do.      | do.   | 0   | -                  |   |
| 216    | 5        | do.            |          | do.   | 1   | 4                  |   |
| 25     | 217      | 4              | -NHCONH- |   | do. | 1                  | 2 |

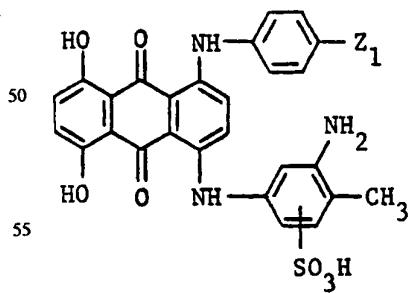
[0081] In der Brücke W<sub>1</sub> ist das markierte N-Atom an ein C-Atom des Benzolringes gebunden.

### Beispiel 218

[0082] 10 Teile 1,4-Dichlor-5,8-dihydroxyanthrachinon werden mit 10 Teilen 2,4-Diaminotoluol und 10 Teilen Natriumacetat in 100 Teilen o-Dichlorbenzol während 24 Stunden bei 130° gerührt. Beim Abkühlen fällt die Verbindung (225a)



45 aus. Sie wird abfiltriert, mit wenig Nitrobenzol gewaschen, dann in 100 Teilen Nitrobenzol zusammen mit 15 Teilen 4-(2'-Hydroxyäthyl)sulfonylanilin und 10 Teilen Natriumacetat bei 155° während 30 Stunden gerührt. Die Farbbase (225b) fällt aus, wird abfiltriert, mit Aethylalkohol rein gewaschen und getrocknet. Anschliessend wird sie in Schwefelsäure in bekannter Weise in die Verbindung (225c)

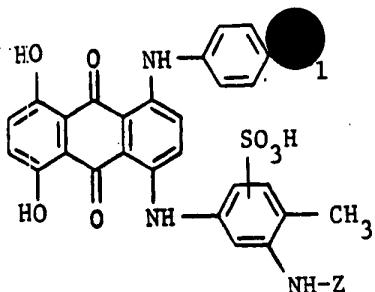


übergeführt.

60 [0083] 7,2 Teile der Verbindung (225c) werden in 150 Teilen Wasser bei pH 7 gelöst. Bei 25° wird eine acetonische Lösung von 2,5 Teilen (20% Ueberschuss) 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin dazugestürzt. Der pH-Wert der Mischung wird durch kontinuierlichen Zusatz von 20%iger Sodalösung bei 7–7,5 gehalten. Nach 3–4 Stunden ist die Umsetzung abgeschlossen, was durch Dünnschichtchromatographie überprüft wird.

[0084] Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wird unter Röhren Kochsalz eingestreut. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum bei ca. 50° getrocknet. Es resultiert der Farbstoff der Formel

65



5

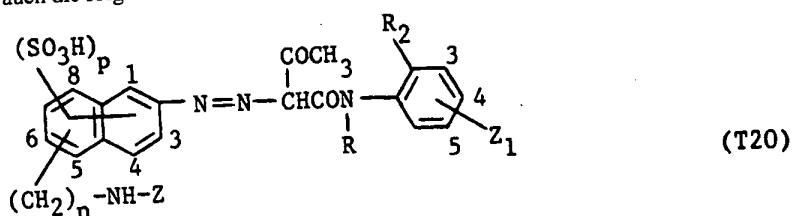
10

15

der auf Baumwolle brillante grüne Färbungen von guten Echtheiten ergibt.

[0085] Analog der in Beispiel 1 oder 2 beschriebenen Methode können ausgehend von geeigneten Startverbindungen auch die folgenden metallfreien Monoazoverbindungen hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T20),

20



25

für welche in Tabelle 20 die Variablen angeführt sind. Die Farbstoffe der Beispiele 219–225 färben Baumwolle in grün-stichig gelben Tönen mit guten Echtheiten.

30

TABELLE 20

Verbindungen der Formel (T20)

| Beispiel<br>Nr. | p | Stellung<br>(SO <sub>3</sub> H) <sub>p</sub> | n | Stellung<br>-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> NHZ | R               | R <sub>2</sub>    | Stellung<br>-Z <sub>1</sub> |
|-----------------|---|--|---|--|-----------------|-------------------|-----------------------------|
| 219             | 2 | 4,8  | 0 | 6  | H               | H                 | 3                           |
| 220             | 2 | 4,8  | 0 | 6  | CH <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> H | 4                           |
| 221             | 2 | 4,8  | 0 | 6  | H               | do.               | 5                           |
| 222             | 1 | 1  | 1 | 5  | H               | OCH <sub>3</sub>  | 4                           |
| 223             | 1 | 1  | 1 | 5  | CH <sub>3</sub> | H                 | 3                           |
| 224             | 1 | 1  | 1 | 5  | H               | SO <sub>3</sub> H | 5                           |
| 225             | 1 | 1  | 1 | 5  | H               | H                 | 3                           |

40

45

50

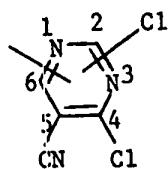
55

60

65

[0086] Gemäss den vorstehend beschriebenen Methoden werden die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 225 als Natriumsalze erhalten. Sie können in Abhängigkeit von den gewählten Umsetzungs- und Isolierungsbedingungen oder auch durch nachträgliche Massnahmen in an sich bekannter Weise in Form der freien Säure oder in einer anderen Salzform oder auch gemischten Salzform hergestellt werden und dann beispielsweise eines oder mehrere der in der Beschreibung weiter aufgeführten Kationen enthalten.

[0087] Wie bereits in der Beschreibungseinleitung erwähnt, enthalten die Farbstoffe der Beispiele 1–225 zwei isomere Verbindungen bezüglich der Gruppe Z



und zwar die Verbindung, worin der nicht fixierte Chlorsubstituent im Pyrimidinrest sich in 2-Stellung, und die entsprechende Verbindung, worin der Chlorsubstituent sich in 6-Stellung befindet.

# DE 40 39 866 C 2

[0088] Bevorzugt werden die herstellungsbedingt anfallenden Isomerengemische in üblichen Färbe- und Druckverfahren eingesetzt; eine Aufteilung in die einzelnen Isomere ist für den färberischen Bereich im allgemeinen nicht erforderlich.

[0089] Nachstehend sind Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Farbstoffe illustriert.

5

## Anwendungsvorschrift A

[0090] In ein Färbebad, das in 300 Teilen entmineralisiertem Wasser 0,3 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 und 15 Teile Glaubersalz (kalziniert) enthält, werden bei 40° 10 Teile Baumwolle (gebleicht) eingetragen. Nach 30 Minuten bei 10 40° erfolgt in Abständen von 10 Minuten der Zusatz von insgesamt 6 Teilen Soda. (kalziniert) und zwar in Portionen zu 0,2; 0,6; 1,2 und zuletzt 4 Teilen, wobei die Temperatur bei 40° gehalten wird. Man lässt dann während einer Stunde bei 40° weiterfärbaren. Anschliessend wird das gefärbte Material 3 Minuten in fliessendem kalten Wasser, dann 3 Minuten in 15 40° weiterfärbaren. Anschliessend wird das gefärbte Material 3 Minuten in fliessendem kalten Wasser, dann 3 Minuten in fliessendem heißen Wasser gespült. Die Färbung wird während 15 Minuten in 500 Teilen entmineralisiertem Wasser in Gegenwart von 0,25 Teilen Marseiller Seife kochend gewaschen. Nach dem Spülen in fliessendem Wasser (3 Minuten heiss) wird zentrifugiert und die Färbung im Trockenschrank bei ca. 70° getrocknet. Man erhält eine grünstichig gelbe Baumwollfärbung von guten Echtheiten, die insbesondere gute Licht- und Naschtheiten zeigt und stabil ist gegenüber oxidativen Einflüssen.

## Anwendungsvorschrift B

20 [0091] Einem Färbebad, das 10 Teile Glaubersalz (kalziniert) in 300 Teilen entmineralisiertem Wasser enthält, werden 10 Teile Baumwollmaterial (gebleicht) zugesetzt. Das Bad wird innerhalb von 10 Minuten auf 40° aufgeheizt, sodann werden 0,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 zugefügt. Nach weiteren 30 Minuten bei 40° werden 3 Teile Soda (kalziniert) zugegeben, anschliessend wird dann noch 45 Minuten lang bei 40° weitergefärbt.

25 [0092] Das gefärbte Material wird mit fliessendem kalten Wasser, dann mit heißem Wasser gespült und analog wie für Vorschrift A angeführt kochend gewaschen. Nach dem Spülen und Trocknen wird eine grünstichig gelbe Baumwollfärbung erhalten, welche die für die Färbung gemäss Vorschrift A angeführten Eigenschaften besitzt.

30 [0093] Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A und B beschrieben können auch die Farbstoffe gemäss den übrigen Beispielen oder Farbstoffgemische davon zum Färben verwendet werden. Die erhaltenen Färbungen besitzen gute Echtheitseigenschaften aufweisen.

## Anwendungsvorschrift C

35 [0094] Eine Druckpaste mit der Bestandteile

|               |   |
|---------------|---|
| 40            | Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1        |
| 100           | Teile Harnstoff                             |
| 350           | Teile Wasser                                |
| 500           | Teile einer 4%igen Natriumalginatverdickung |
| 40 10<br>1000 | Teile Natriumbicarbonat<br>Teile insgesamt  |

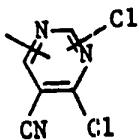
wird auf Baumwollmaterial nach den üblichen Druckverfahren aufgebracht.

45 [0095] Das bedruckte Material wird 4–8 Minuten bei 102°–104° gedämpft und dann kalt und heiß gespült. Anschliessend wird das fixierte Baumwollmaterial kochend gewaschen (analog Vorschrift A) und getrocknet. Der erhaltene grünstichig gelbe Druck zeigt gute Allgemeinechtheiten.

50 [0096] Analog der Vorschrift C können auch die Farbstoffe der übrigen Beispiele oder Farbstoffmischungen aus den Beispielen 1–225 für das Bedrucken von Baumwolle eingesetzt werden. In allen Fällen werden Drucke mit guten Echtheitseigenschaften erhalten.

## Patentansprüche

- 55 1. Verbindungen der Formel I,  
$$X-O_2S-W_1\{F_c\}W_2-NR-Z \quad I$$
  
worin  
F<sub>c</sub> den Rest eines Chromophors aus der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Formazan-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-,  
Dioxazin-, Phenazin- oder Azomethin-Farbstoffreihe bedeutet, der metallfrei ist oder in Metallkomplexform vor-  
liegt,  
jedes W<sub>1</sub> und W<sub>2</sub>, unabhängig voneinander, für die direkte Bindung oder für ein Brückenglied steht, welches an ein  
C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen Ringes oder an ein C- oder N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen  
Ringes im Rest F<sub>c</sub> gebunden ist,  
X für -CH=CH<sub>2</sub> oder -C<sub>2–4</sub>Akylen-Y,  
Y für Hydroxy oder für einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest,  
R für Wasserstoff, unsubstituiertes C<sub>1–4</sub>Alkyl oder durch Hydroxy, Halogen, Cyan, -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H oder -COOH  
monosubstituiertes C<sub>1–4</sub>Alkyl und  
Z für

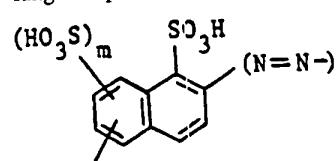


5

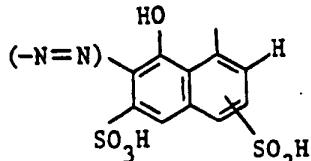
stehen,  
mit der Einschränkung, dass

(1) der Rest  $\{F_c\}$  keine zusätzliche Reaktivgruppe enthält; und 10

(2) wenn  $\{F_c\}$  der Rest eines Monoazofarbstoffes ist, der als Diazokomponente den Rest (x) und als Kupp-  
lungskomponente den Rest (y) enthält,



(x)



(y)

15

20

worin m für 0 oder 1 steht,  
dann trägt entweder

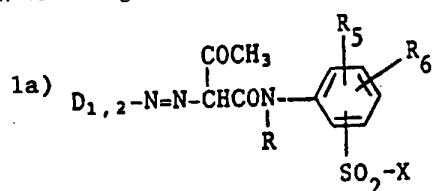
(2.1) der Rest (x) den Rest  $-W_2-NR-Z$  und der Rest (y) den Rest  $-W_1-SO_2-X$ ; oder

(2.2) im Falle, dass (x) den Rest  $-W_1-SO_2-X$  trägt, hat  $W_2$  für den in (y) gebundenen Rest  $-W_2-NR-Z$  eine  
andere Bedeutung als die direkte Bindung;

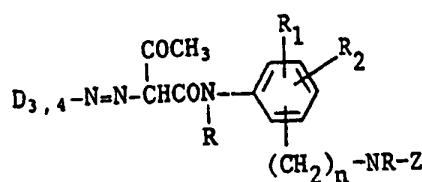
25

und deren Salze sowie Gemische der Verbindungen der Formel I,  
2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin Y als unter alkalischen Bedingungen abspaltbarer Rest für  $-OSO_3H$ , Cl,  
Br,  $-PO_3H_2$ ,  $-SSO_3H$ ,  $-OCOCH_3$ ,  $-OCOC_6H_5$  oder  $-OSO_2CH_3$  steht.  
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin X für  $-CH=CH_2$  oder  $-CH_2CH_2OSO_3H$  steht.  
4. Verbindungen nach Anspruch 1, die einer der folgenden Formeln entsprechen

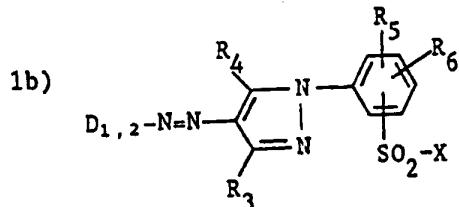
30



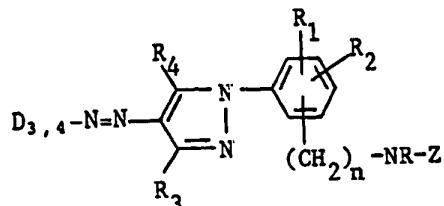
35



45



50



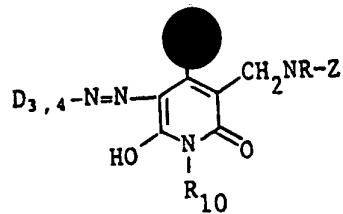
55

60

65

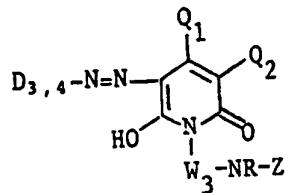
1c)

5



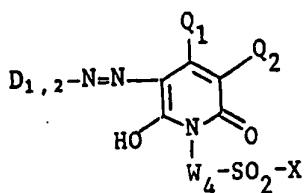
10

15



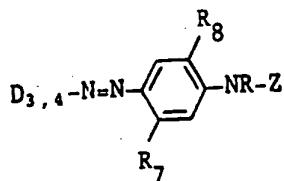
20

25



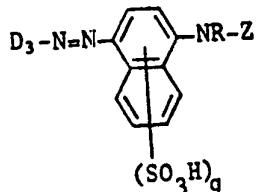
1d)

30



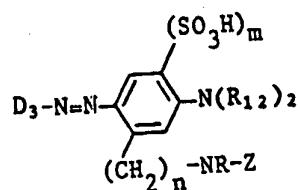
35

40



45

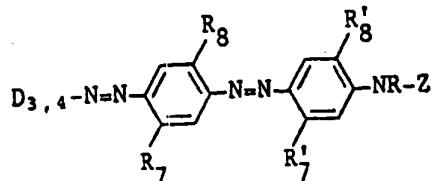
50



2a)

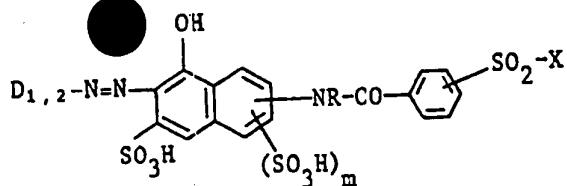
55

60

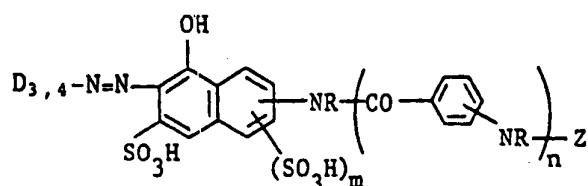


65

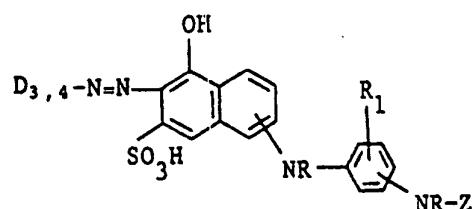
und 3a)



10

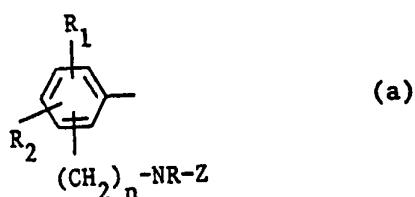


20



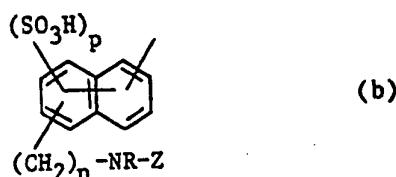
30

worin  
jedes R, unabhängig voneinander, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind, und  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, n und q wie unten angeführt definiert sind,  
D<sub>1,2</sub> für einen Rest D<sub>1</sub> oder D<sub>2</sub>, und  
D<sub>3,4</sub> für einen Rest D<sub>3</sub> oder D<sub>4</sub> stehen, wobei  
D<sub>1</sub> einen Rest der Formel (a),



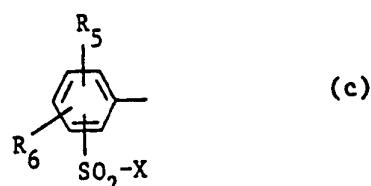
40

D<sub>2</sub> einen Rest der Formel (b),



50

D<sub>3</sub> einen Rest der Formel (c)

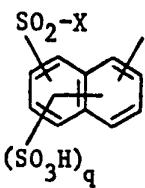


55

und D<sub>4</sub> einen Rest der Formel (d)

60

65



(d)

bedeuten, worin jedes  $R_1$  und  $R_2$ , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy, -COOH oder  $-SO_3H$ ,

10  $R_5$  für Wasserstoff, Halogen,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy, -COOH oder  $-SO_3H$ ,

$R_6$  für Wasserstoff, Halogen,  $C_{1-4}$ Alkyl oder  $C_{1-4}$ Alkoxy,

n für 0 oder 1,

p für 1 oder 2,

15 q für 0, 1 oder 2 stehen,

und  $R$ ,  $X$  und  $Z$  wie in Anspruch 1 definiert sind;

$R_3$  für Methyl, -COOH oder -CONH<sub>2</sub>,

$R_4$  für OH oder NH<sub>2</sub>;

$R_{10}$  für Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ Alkyl stehen,

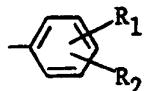
20  $Q_1$  Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{5-6}$ Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl( $C_{1-4}$ alkyl), deren Phenylring unsubstituiert oder

substituiert ist durch 1-3 Substituenten aus der Reihe  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy, Halogen,  $SO_3H$  und -COOH; -COR<sub>11</sub>

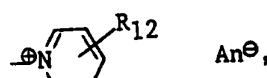
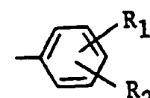
oder durch  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  oder -COR<sub>11</sub> monosubstituiertes  $C_{1-4}$ Alkyl, worin  $R_{11}$  für OH, NH<sub>2</sub> oder  $C_{1-4}$ Alkoxy

steht;

25  $Q_2$  Wasserstoff, CN,  $-SO_3H$ , -COR<sub>11</sub>,  $C_{1-4}$ Alkyl, durch OH, Halogen, CN,  $C_{1-4}$ Alkoxy,



30  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  oder NH<sub>2</sub>  
monosubstituiertes  $C_{1-4}$ Alkyl;



worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_{11}$  wie oben definiert sind,

$R_{12}$  für Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl oder  $C_{2-4}$ Hydroxyalkyl

und  $An\theta$  für ein nicht-chromophores Anion stehen;

und  $W_3$  - $C_{2-4}$ Alkylen- oder  $C_{3-4}$ Hydroxyalkylen- und

45  $W_4$  - $C_{2-4}$ Alkylen-, - $C_{2-3}$ Alkylen-O- $C_{2-3}$ Alkylen-, - $C_{2-3}$ Alkylen-NR-C<sub>2-3</sub>Alkylen- oder



50 worin das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden ist;

$R_7$  für Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy, -NHCOC<sub>1-4</sub>Alkyl oder -NHCONH<sub>2</sub>,

$R_8$  für Wasserstoff,  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy oder  $-SO_3H$ ,

m für 0 oder 1 stehen, und

55 jedes  $R_{12}$ , unabhängig voneinander, wie oben definiert ist;

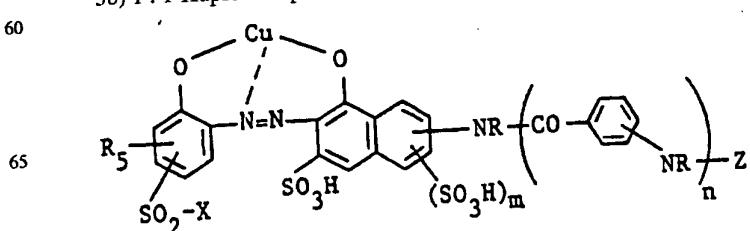
$R_7$  eine der Bedeutungen von  $R_7$  und

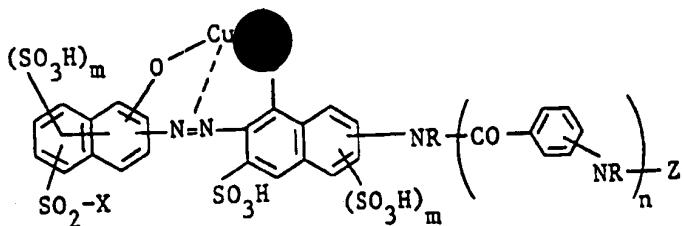
$R_8$  eine der Bedeutungen von  $R_8$  haben, jedoch unabhängig davon sind.

5. Verbindungen nach Anspruch 1, die metallhaltig sind, wobei der Komplex einer der folgenden Formeln ent-

spricht,

3b) 1 : 1-Kupferkomplexe





5

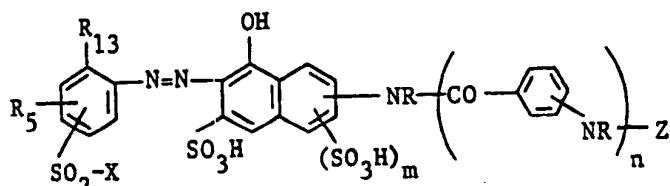
worin -O- und -N=N- orthoständig zueinander sind in 1,2- oder 2,1-Stellung,  
jedes m unabhängig voneinander für 0 oder 1,

10

n für 0 oder 1 und  
R<sub>5</sub> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H stehen und

15

R, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind;  
oder 1 : 2-Cobalt oder 1 : 2-Chromkomplexe, die entweder zwei Monoazofarbstoffe der Formel



20

enthalten, die gleich oder verschieden sein können,

25

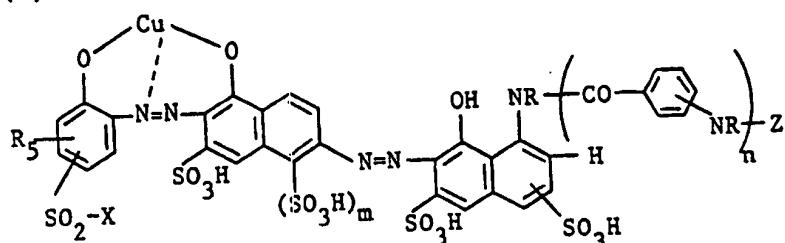
worin R<sub>13</sub> für OH, NH<sub>2</sub> oder COOH steht,

R, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind und

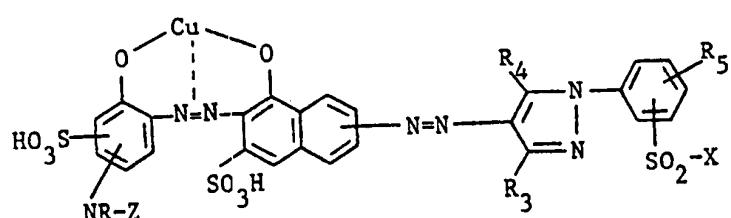
R<sub>5</sub>, m und n wie oben definiert sind,  
oder nur einen Monoazofarbstoff der obigen Formel und einen anderen metallkomplexbildenden Farbstoff, insbesondere einen Azo- oder Azomethinfarbstoff;

30

(4)

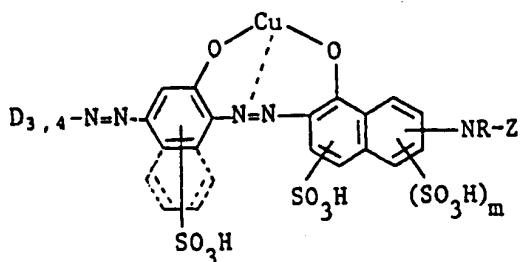


35



40

45

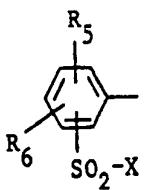


55

60

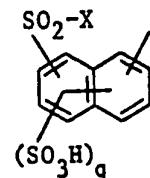
worin  
R, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind,  
D<sub>3</sub> für einen Rest der Formel (c)

65



(c)

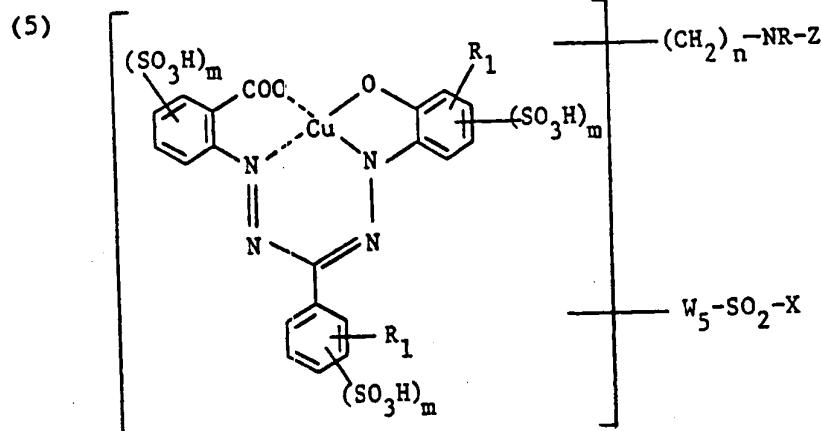
und D4 für einen Rest der Formel (d)



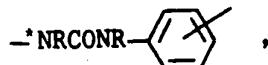
(d)

15 stehend, worin  
R5 für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H,  
R6 für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-4</sub>Alkyl oder C<sub>1-4</sub>Alkoxy und  
20 q für 0, 1 oder 2, stehend, und  
X wie in Anspruch 1 definiert ist;  
R5 wie oben definiert ist,  
m für 0 oder 1 und  
n für 0 oder 1 stehen.

25 6. Verbindungen nach Anspruch 1, die der Formel



30 entsprechen, worin die Reste -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NR-Z und -W<sub>5</sub>-SO<sub>2</sub>-X sich an jedem der drei Phenylresten befinden können,  
35 jedoch jeweils an verschiedene Phenylreste des Ringsystems gebunden sind,  
worin  
jedes R<sub>1</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H,  
40 jedes m unabhängig voneinander für 0 oder 1,  
jedes n für 0 oder 1,  
50 W<sub>5</sub> für -\*NRCONR-C<sub>2-4</sub>Alkylen- oder



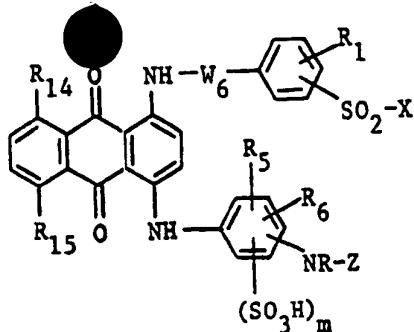
55 worin das markierte N-Atom an das Ringsystem gebunden ist,  
und jedes R, unabhängig voneinander, X und Z wie in Anspruch 1  
definiert sind.

7. Verbindungen nach Anspruch 1, die der Formel

60

65

(6)



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**